Laboratoire Central
de Surveillance de la Qualité de l'Air

Surveillance des HAP

Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts

Programme 2011

ALBINET ALEXANDRE

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDTL et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Surveillance des HAP

Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2011

ALBINET Alexandre

Ce document comporte 49 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	ALBINET Alexandre	LEOZ Eva	ALSAC Nicolas
Qualité	Ingénieur à l'unité Chimie, Métrologie, Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Chimie, Métrologie, Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle Caractérisation de l'environnement Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME

Ce rapport est une mise à jour du dernier rapport des recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant rédigé en Avril 2008 (Leoz-Garziandia, E., 2008). Il s'articule de la façon suivante :

- **Un chapitre sur le prélèvement et l'analyse du benzo[a]pyrène (B[a]P) et des autres HAP dans l'air ambiant :**

Les mises à jour concernent :

- des recommandations sur l'étalonnage de l'appareil (section 2.3.1.1) ;
- la **non recommandation** de l'utilisation de « dénuder » ozone (section 2.3.3.2) ;
- des recommandations sur la fréquence d'échantillonnage (section 2.3.5.3) ;
- des recommandations sur le stockage des supports après prélèvements (section 2.3.5.5) dont une étude approfondie est prévue pour 2012 ;
- des recommandations sur l'expression des résultats (calcul du volume « réel » prélevé) (section 2.5.2) ;
- des recommandations sur l'estimation des incertitudes qui fait référence au guide d'estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10} publié par le LCSQA en 2010 (2.6) ;
- les résultats des exercices de comparaisons inter-laboratoires organisés par le LCSQA (section 2.7).

- **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse autour des sources ponctuelles :**

Le traitement de cette problématique par la IV^{ème} directive fille (2004/107/CE) ne nous paraissant pas très clair, nous travaillerons au sein de la CS « Benzène - HAP- Métaux » afin de proposer la meilleure méthode possible pour appréhender ce type de sources pour la surveillance des HAP.

- **Un chapitre concernant le prélèvement et l'analyse des HAP dans les dépôts :**

Ce chapitre est totalement mis à jour car la norme concernant la mesure des HAP dans les dépôts atmosphériques vient de paraître (NF EN 15980, Juillet 2011) (chapitre 3).

- **Un chapitre concernant la modélisation :**

Les textes réglementaires européens introduisent la prise en compte de la modélisation et de l'analyse objective de manière conditionnelle, afin de produire un niveau d'information sur la qualité de l'air, complémentaire aux mesures.

En ce qui concerne le B[a]P et les autres HAP, compte tenu du peu de données existantes (aussi bien sur les concentrations atmosphériques que sur les dépôts), des lacunes en termes d'inventaire d'émission et des processus de transformation des composés (réactivité dans l'air, dépôt, échange avec la biosphère, partition gaz/particules, etc…), on peut dire que l'utilisation de ces modèles pour répondre aux exigences de la directive européenne est prématurée et nécessite d'être validée.

REMERCIEMENTS

Le LCSQA remercie tous les membres de la CS « Benzène - HAP - Métaux » pour leur travail et leur participation aux échanges très constructifs. Le LCSQA remercie plus spécifiquement Anne Fromage-Mariette de Air Languedoc-Roussillon pour sa présentation et sa note de synthèse sur le calcul des volumes « réels » dans le cas de l'utilisation des DA-80.

1. INTRODUCTION

Comme préconisé dans la IV^{ème} directive fille (2004/107/CE) (European Official Journal, 2005), la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des métaux dans l'air ambiant est obligatoire dans les états membres depuis le 15 février 2007.

L'expérience acquise par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) permet de mettre en évidence les difficultés liées à la mise en place de la surveillance de ces composés sur le terrain. En parallèle, le LCSQA/INERIS participe aux discussions du groupe CEN/TC 264/WG21 afin d'apporter et de recevoir des informations de premier ordre concernant les préconisations et/ou contraintes relatives à la surveillance des HAP dans l'air ambiant.

Les enseignements tirés des travaux menés en étroite collaboration entre les AASQA, les laboratoires d'analyse, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), le CEN, ainsi que des discussions qui ont eu lieu dans le cadre de la Commission de Suivi (CS) « Benzène- HAP - Métaux », permettent donc de réaliser une mise à jour du rapport de recommandations pour le prélèvement et l'analyse des HAP dans l'air ambiant rédigé en première version en 2007 et déjà mis à jour en 2008.

2. RECOMMANDATIONS POUR LE PRELEVEMENT ET L'ANALYSE DU B(A)P ET DES AUTRES HAP DANS L'AIR AMBIANT

Ce chapitre se conçoit comme le référentiel français en termes d'exigences de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour l'analyse du B[a]P et des autres HAP dans les PM_{10} comme préconisé par la directive 2004/107/CE.

Basé sur la norme NF EN 15549 (Juillet 2008), il préconise des critères de qualité des limites de quantification (LQ) et de détection (LD) et de gestion des blancs qui doivent être pris en compte par les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA. Il doit être considéré comme un cahier des charges à l'usage des laboratoires d'analyse de HAP.

Il convient de noter que, lors de la lecture de ce rapport, en dehors des mentions précises aux textes réglementaires (directive 2004/107/CE, norme NF EN 15549) les recommandations qui suivent sont issues de l'expérience du LCSQA/INERIS (travaux du LCSQA et travaux de recherche) et des AASQA en matière de prélèvement et d'analyse des HAP dans l'air.

De plus, il est important de signaler que la norme NF EN 15549 a été rédigée exclusivement pour le prélèvement et l'analyse du B[a]P dans l'air ambiant. Dans la mesure où d'autres HAP doivent être surveillés, comme cela est préconisé par la directive, des recommandations spécifiques à la mesure des HAP autres que le B[a]P sont formulées en cas de besoin. La révision future de la norme prendra en compte les autres HAP en plus du B[a]P.

2.1 NORMES DISPONIBLES

Comme indiqué précédemment, toutes les préconisations de la norme NF EN 15549 doivent être mises en œuvre. Pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P les méthodes normalisées nationales ou de l'ISO peuvent être utilisées en attendant la parution d'un fascicule que le groupe CEN WG21 est en train rédiger pour les HAP autres que le B[a]P. Ces normes sont présentées succinctement en Annexe 1.

2.1.1 NORME EUROPEENNE NF EN 15549

Qualité de l'air – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration di benzo[a]pyrène dans l'air ambiant (Air Quality – Standard method for the determination of the concentrations of benzo[a]pyrene in ambient air).

Cette norme est applicable pour un domaine de concentrations atmosphériques en B[a]P compris entre 0,04 $ng.m^{-3}$ et 20 $ng.m^{-3}$. Elle ne concerne que le B[a]P qui doit être mesuré sur les particules PM_{10} avec un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341. Les filtres utilisés doivent être en fibres de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm. La durée de prélèvement est de 24 heures (imposé par la directive 2004/107/CE).

Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le reflux, le bain à ultrasons, l'ASE et les micro-ondes. Plusieurs solvants d'extraction, voire des mélanges de solvants, sont également proposés : toluène, dichlorométhane, hexane/acétone, dichlorométhane/hexane. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée si besoin est. Deux méthodes analytiques sont possibles :

- analyse par HPLC/fluorescence ou barrettes de diodes, avec, par exemple, l'utilisation du 6-methylchrysène comme étalon interne.
- analyse par CG/SM avec, par exemple, l'utilisation du perylène-d12 comme étalon interne.

L'incertitude de mesure doit être inférieure à 50 % (imposée par la directive 2004/107/CE).

2.2 COMPOSES A MESURER

Le composé à mesurer sur tous les sites est le B[a]P sur la fraction PM_{10} (le B[a]P se trouve majoritairement en phase particulaire). De ce fait, la norme EN 15549 préconise exclusivement un prélèvement sur filtre.

Dans la directive 2004/107/CE, une liste de HAP supplémentaires, à mesurer sur un nombre limité de sites, est donnée afin d'évaluer la contribution du B[a]P dans le mélange.

Au final, les composés à mesurer sont au nombre de 7 minimum : Benzo[a]pyrene (B[a]P), benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), indéno[1,3, c-d]pyrène (IP) et dibenzo[a,h]anthracène (DB[ah]A). **Etant donné que tous les composés proposés par la directive se trouvent essentiellement en phase particulaire également, un prélèvement sur filtre reste suffisant.**

Lors du programme pilote, la contribution du B[a]P par rapport à la somme des HAP proposés par la directive a été évaluée entre 15 et 20 % (17 %) en moyenne tous sites confondus. Dans le cas où les mesures ne confirmeraient pas ce ratio, la commission devrait être alertée.

2.3 PRELEVEMENT

Le choix de l'appareil de prélèvement doit se faire en fonction des préconisations de la directive 2004/107/CE :

- 24 h de prélèvement ;
- mesure du B[a]P et des autres HAP dans la fraction PM_{10} (équivalent à NF EN 12341).

De plus le choix sera fait en fonction de la capacité des laboratoires d'analyse à atteindre les gammes d'application et des limites de quantification préconisées par la norme EN 15549 qui sont variables en fonction du volume de prélèvement. Les limites de détection préconisées par la norme NF EN 15549 doivent être en-dessous de 4 % de la valeur cible (1 $ng.m^{-3}$ de B[a]P en moyenne annuelle), c'est-à-dire, en-dessous de 0,04 $ng.m^{-3}$ de B[a]P.

Ceci correspond à 0,96 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 24 m^3 d'air (prélèvement bas débit) et/ou 28,2 ng sur l'échantillon pour un prélèvement de 720 m^3 d'air (prélèvement haut débit).

Pour rappel, les concentrations du B[a]P ainsi que des autres HAP peuvent être très faibles en période estivale.

2.3.1 APPAREIL DE PRELEVEMENT

La directive 2004/107/CE et la norme NF EN 15549 préconisent l'utilisation d'un appareil de prélèvement conforme à la norme NF EN 12341. De ce fait, un appareil de référence ou des appareils équivalents à cette norme peuvent être utilisés qu'ils soient à bas et/ou haut débit.

Compte tenu des incertitudes de mesure fixées par la directive 2004/107/CE (50 %) ainsi que des résultats obtenus lors des comparaisons entre différents laboratoires d'analyses (comparaisons inter-laboratoires) réalisées par le LCSQA/INERIS depuis 2004 (voir rapports LCSQA, « Essai inter-laboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) » de 2004, 2006, 2008, 2009 et 2010), **le LCSQA recommande, dans l'état actuel des performances analytiques des laboratoires, l'utilisation d'un appareil haut débit (débit supérieur à 15 m^3/h) muni d'une tête PM_{10} équivalente à la norme NF EN 12341.**

L'utilisation d'un appareil haut débit permet d'éviter des difficultés analytiques dues aux faibles concentrations atmosphériques estivales des HAP et aux limites de détection des laboratoires qui conduisent à une dispersion importante des résultats et à un non-respect des incertitudes fixées par la directive.

2.3.1.1 ETALONNAGE DE L'APPAREIL

Les procédures d'étalonnage sont normalement décrites dans les manuels d'utilisation des appareils de prélèvement. Par ailleurs, les procédures qualité, en vigueur dans les AASQA, précisent bien la fréquence ainsi que les méthodes d'étalonnage les plus appropriées.

Pour la plupart des appareils de prélèvement, 3 grandeurs sont à étalonner : la température, la pression et le débit.

- La température :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un thermomètre de référence est recommandé. Lors du déplacement de l'appareil, un étalonnage est indispensable.

- La pression :

Un étalonnage annuel à l'aide d'un baromètre de référence est recommandé.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé (notamment, sur des lieux situés à des altitudes différentes), un étalonnage systématique devient indispensable.

- Le débit :

Une vérification du débit avec un compteur à gaz et un étalonnage au minimum annuel à l'aide d'un volumètre de référence1 est recommandé.

Dans le cas où l'appareil serait amené à être déplacé, un étalonnage systématique à chaque déplacement devient indispensable.

La norme NF EN 15549 précise que la différence entre le débit nominal et le débit mesuré doit être inférieure et/ou égale à ± 2%.

A titre d'exemple, la procédure d'étalonnage pour les DA-80 est présentée en Annexe 2.

2.3.1.2 Nettoyage de l'appareil

Le nettoyage de la tête de prélèvement tous les deux mois, afin d'enlever les grosses particules déposées, est recommandé. Le nettoyage s'effectue avec de l'eau faiblement savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée et d'un séchage sur une surface propre.

Les supports de filtres doivent également être nettoyés après chaque utilisation, avec de l'eau savonneuse et rincés avec de l'eau déminéralisée.

Les AASQA, qui ont un laboratoire, pourront rincer les têtes de prélèvement avec de l'acétone pour éliminer toute trace d'eau (attention à la présence des joints en viton, qui ne doivent pas être mis en contact avec des solvants).

2.3.1.3 Transport de l'appareil

Il convient d'éviter de transporter l'appareil en position horizontale, position susceptible de conduire à un desserrage des vis, ou à un déclipsage des connectiques. L'idéal est le transport en position verticale.

2.3.1.4 Placement de l'appareil sur le terrain

Aucun problème de volatilisation durant un prélèvement de 24 heures n'a jamais été observé pour les HAP mentionnés par la directive 2004/107/CE, même dans le cas où les appareils de prélèvement étaient placés à l'extérieur et soumis à de fortes températures. De ce fait, les appareils peuvent être placés indifféremment, à l'intérieur ou à l'extérieur d'un local. Remarquons néanmoins, que le placement de l'appareil à l'intérieur d'un local, facilite la manipulation des filtres, avant et après prélèvement, et diminue les problèmes liés aux intempéries et au vandalisme.

2.3.1.5 Utilisation de l'appareil sur le terrain

Les normes NF EN 12341 ainsi que la norme NF EN 15549 préconisent le graissage des plateaux d'impaction des têtes de prélèvement PM10 avec la graisse recommandée par le constructeur.

Le chauffage des têtes PM10, n'est pas nécessaire pour des températures supérieures à 5 °C.

Les cartes d'acquisition des appareils doivent être vérifiées régulièrement.

---

[1] Dans le cas des DA-80 l'installation d'un module spécifique sur la carte électronique est nécessaire

2.3.2 « DENUDER » A OZONE

A partir de 2004, suite à un mandat de la commission, les travaux du CEN ont pris en compte la problématique liée aux possibles pertes du B[a]P par réaction avec l'ozone durant le prélèvement.

A l'heure actuelle, seuls deux dispositifs commerciaux (dénuders basés sur du MnO_2) compatibles avec des préleveurs bas débit (Partisol et Leckel) sont disponibles sur le marché. Un troisième dispositif commercial (dénuder basé sur du MnO_2) adapté aux préleveurs haut-débit DA-80 a également été développé mais n'est pas commercialisé à cause de problèmes d'efficacité.

La norme NF EN 15549 n'exige pas l'utilisation des « dénuders » ozone. De plus, un bilan des études réalisées ces 5 dernières années par le LCSQA sur l'utilisation et le bénéfice d'une telle technologie a été publié en 2010 (Harel, G. et Leoz-Garziandia, E., 2010). Ce bilan montre que les sous-estimations des concentrations atmosphériques en B[a]P, en utilisant des systèmes de prélèvements « classiques » (sans dénuder ozone), sont comprises entre 20 et 60 % et que les pertes sont < 10 % pour les autres HAP. Toutefois, les plus forts écarts (60 %) n'ont été observés qu'une seule fois dans des conditions très particulières. A cela s'ajoute une sous-estimation des concentrations des HAP gazeux de l'ordre de 30 % avec les systèmes « dénuders » (piégeage des HAP gazeux par le « dénuder »). Une dernière étude réalisée en 2011 par le LCSQA (Albinet, A. et Leoz-Garziandia, E., 2011) a montré le faible bénéfice des technologies « dénuders » MnO_2 sur la mesure des concentrations en HAP (écart < 10 %) que cela soit pour des prélèvements haut ou bas débit. De plus, d'autres oxydants, tels que NO_2, semblent avoir un rôle important dans la dégradation des HAP (dont le B[a]P) lors du prélèvement.

Ces résultats ont également été confirmés par d'autres études menées par différents participants du groupe CEN/TC 264/WG 21. Le groupe CEN a donc pris pour résolution (15/12/2011) que le développement et la validation des dénuders ozone est pour l'heure incomplète et par conséquent qu'aucun dénuder de référence ne peut être défini pour le moment. Le développement et les travaux de recherche sur cette problématique sont encouragés et doivent concerner des dénuders oxydants comprenant donc l'ozone mais aussi les autres oxydants de l'atmosphère (NO_2, radicaux NO_3 et OH….) qui peuvent aussi avoir un impact significatif sur la détermination des concentrations en HAP.

Ainsi dans l'état actuel des avancées technologiques et suite aux résultats obtenus lors de ces différentes études, le LCSQA, ne recommande pas l'utilisation des « dénuders » à ozone pour le prélèvement des HAP.

2.3.3 SUPPORTS DE PRELEVEMENT

2.3.3.1 TYPE DES FILTRES

La norme NF EN 14459 préconise l'utilisation de filtres en fibres de verre ou de quartz, de diamètre variable en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé, avec un rendement de 99,5 % pour les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 0,3 µm, ces caractéristiques devant être certifiées par le fournisseur.

2.3.3.2 MOUSSES EN POLYURETHANNE (PUF)

L'utilisation des mousses en polyuréthane (PUF) pour le prélèvement de la phase gazeuse n'est pas nécessaire pour la réalisation des mesures réglementaires des HAP.

Cependant dans le cas d'une étude des HAP présents en phase gazeuse, deux mousses en polyuréthane (PUF : polyurethane foam) mises en série (∅ = 64 mm et H = 51 (2 inchs) et 25 mm (1 inch), respectivement) [2] ou une seule mousse (∅ = 64 mm et H = 75 mm (3 inchs)) peuvent être utilisées.

2.3.3.3 CONDITIONNEMENT ET STOCKAGE

La norme NF EN 15549 préconise l'utilisation des filtres non conditionnés à condition de bien maîtriser les blancs. Il faut noter que la norme a été rédigée exclusivement pour le B[a]P composé qui pose peu de problèmes de blancs.

Dans le cas d'une utilisation du même filtre pour la mesure d'autres HAP, **nous préconisons un conditionnement des filtres au four à 500 °C pendant une nuit** afin de s'affranchir de la présence de matière organique susceptible d'interférer lors de l'analyse. La norme NF EN 15549 préconise un conditionnement à 300 °C pendant 12 heures de façon à diminuer les possibles contaminations.

Une fois conditionnés, nous préconisons un stockage des filtres dans des boîtes de Pétri préalablement nettoyées et placées à l'intérieur d'un dessiccateur. **Une durée de stockage maximale de 1 mois est conseillée.**

En ce qui concerne les mousses en polyuréthane (PUF) une durée de stockage de 1 mois maximum est conseillée.

2.3.3.4 BLANCS DES FILTRES DE LABORATOIRE

Pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats voir section 2.5.1.

La norme NF EN 15549 préconise la réalisation des blancs de filtres, qu'ils soient conditionnés ou non. Les blancs des filtres sont réalisés en faisant subir à un filtre vierge toute la procédure analytique que l'on fait subir aux échantillons des HAP.

Une fois la méthode de conditionnement des filtres choisie et mise en place, il est préconisé de réaliser au moins 6 blancs de filtres lors du premier contact avec le laboratoire d'analyse, ainsi que 2 blancs de filtres par lot pris au hasard par la suite.

Si les filtres ne sont pas conditionnés, il faut veiller à ce que le lieu de stockage ne soit pas une source possible de contamination et augmenter le nombre des blancs.

Pour être acceptable, la valeur des blancs doit être inférieure à une fraction préalablement définie des valeurs cibles et/ou limites définies dans les directives. De ce fait, la valeur des blancs peut varier en fonction du volume d'air normalement prélevé.

---

[2] 2 mousses sont utilisées par prélèvement, la deuxième (la plus petite) est utilisée en tant que mousse de garde, mais elles sont extraites ensemble

La norme NF EN 15549 préconise que la quantité de B[a]P mesurée dans les blancs des filtres, soit inférieure à 4% de la valeur cible, inférieure donc à 0,04 ng.m^{-3}.

Par exemple, pour des prélèvements de 720 m^3 (haut volume, 30 m^3.h^{-1}) et 24 m^3 (bas volume, 1 m^3.h^{-1}) et un volume d'extrait final de 1 ml, les valeurs des blancs doivent être inférieures à 28,2 ng et 0,96 ng, respectivement.

Cette recommandation est aussi applicable pour les autres HAP de la directive, avec des valeurs de blancs inférieurs à 28 ng pour un prélèvement haut débit (30 m^3.h^{-1}) et à 1 ng pour un prélèvement bas débit (1 m^3.h^{-1}).

Si malgré cette surveillance, des concentrations importantes en HAP sont retrouvées sur des lots en cours d'utilisation, le lot devra être conditionné et vérifié pour pouvoir continuer à l'utiliser.

Dans le cas d'un regroupement des filtres échantillonnés (« réels ») pour une extraction groupée, le blanc des filtres de laboratoire devra être calculé en faisant une extraction groupée du même nombre des filtres que lors de l'extraction des échantillons « réels ».

En ce qui concerne les PUF, Il ne faut pas que les blancs du laboratoire étudiés contiennent des quantités significatives des composés à analyser. Les quantités devront être inférieures à 10 ng pour chaque HAP à l'exception du phénanthrène pour lequel une valeur de 50 ng est généralement permise. Si des traces de HAP sont retrouvées sur ces blancs, la méthode de conditionnement devra être revue et adaptée.

2.3.3.5 MANIPULATION ET PREPARATION DES SUPPORTS AVANT PRELEVEMENT

Toutes les manipulations doivent se faire avec des gants (latex ou nitrile), dans une atmosphère éloignée de sources de contamination, comme par exemple la fumée de cigarettes.

2.3.4 MATERIEL ANNEXE

Un nettoyage de la verrerie (boîtes de Pétri), des pinces et des autres matériels utilisés dans un bac à ultrasons avec de l'eau savonneuse pendant 30 minutes environ, est recommandé. L'ensemble est ensuite rincé successivement, à l'eau déminéralisée (voire eau ultra-pure, 18 MΩ), à l'acétone et au dichlorométhane[3]*, puis mis à sécher sur une surface propre sous une hotte.

La verrerie et les pinces sont ensuite enveloppées de papier aluminium.

2.3.5 MISE EN ŒUVRE DU PRELEVEMENT

2.3.5.1 TRANSPORT DES SUPPORTS DE PRELEVEMENT AVANT ET APRES PRELEVEMENT

Toutes les manipulations doivent être réalisées avec des gants (latex ou nitrile). Les échantillons doivent être préparés, de préférence, la veille de la date du prélèvement.

---

[3] L'utilisation de solvants implique la manipulation sous hotte avec lunettes et gants et l'utilisation d'un réceptacle de solvants usés. Il est conseillé de confier ces opérations au laboratoire qui réalise les analyses.

Un filtre prêt à l'emploi (conditionné ou non, voir section 2.3.3.3.) est déposé avec des pinces (propre, rinçage à l'acétone) dans une boîte de Pétri (propre) ou dans le support de prélèvement. La boîte, ou le support de prélèvement **mis dans un sachet hermétique de type sachet à fermeture zip,** sont ensuite transportés sur le site de prélèvement à température ambiante. Une fois sur place, des gants à usage unique (latex ou nitrile) doivent être utilisés. Dans le cas où le filtre ne serait pas déjà dans son support, il doit être positionné avec des pinces propres (rinçage à l'acétone) sur un support de prélèvement (propre) qui sera placé dans l'appareil de prélèvement.

2.3.5.2 DUREE DU PRELEVEMENT

Une durée de prélèvement de 24 heures est imposée par la directive 2004/107/CE ainsi que par la norme NF EN 15549.

2.3.5.3 FREQUENCE DU PRELEVEMENT

La directive 2004/107/CE préconise :

- pour les mesurages fixes du B[a]P dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 33 %, avec une saisie minimale des données de 90 % ;
- pour les mesurages indicatifs du B[a]P et des HAP complémentaires dans l'air ambiant, une couverture temporelle annuelle minimale de prélèvement de 14 %, avec une saisie minimale des données de 90 % doit être réalisé ;
- l'échantillonnage doit être réparti sur les jours ouvrables et sur l'année.

D'une manière générale, le LCSQA recommande que :

- **l'échantillonnage soit réparti uniformément sur l'année ;**
- **la moyenne annuelle soit calculée comme la moyenne arithmétique des données.**

Ainsi, compte tenu des derniers résultats présentés par ATMO Rhône-Alpes lors de la Commission de suivi « Benzène - HAP - Métaux » du 24/11/2011, le LCSQA précise que, **si le matériel est disponible, la stratégie d'échantillonnage dite par « grappe » est à proscrire absolument** car elle peut conduire à une sous estimation des concentrations annuelles. **Un prélèvement réalisé 1 jour/6 ou 1 jour/3 semble le plus adapté pour rendre compte des moyennes annuelles.**

2.3.5.4 BLANCS DES FILTRES DE TERRAIN

Pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats voir section 2.5.1

La norme NF EN 15549 préconise la réalisation d'au moins un blanc de filtre terrain tous les vingt filtres, afin de contrôler qu'il n'y a pas de contamination de l'échantillon lors du transport. Les mêmes contraintes que pour les blancs analytiques sont applicables aux blancs de terrain (voir section 2.3.3.4).

Dans le cas où la concentration du B[a]P dans les blancs dépasserait 4% de la valeur cible, les causes devront être cherchées et des corrections devront être mises en place.

Il en est de même dans le cas des autres HAP que cela soit pour le filtre ou pour les PUF.

2.3.5.5 STOCKAGE DES SUPPORTS APRES PRELEVEMENT

Une fois le prélèvement terminé, le filtre est retiré de son support avec des gants et une pince, puis est placé dans la boîte de Pétri qui a servi la veille pour le transport. La boîte est ensuite couverte de papier d'aluminium pour mettre l'échantillon à l'abri de la lumière. Le filtre peut également être transporté dans son support de prélèvement préalablement couvert de papier d'aluminium, voire plié et enveloppé directement avec du papier d'aluminium[4]. La boîte de pétri ou le filtre enveloppé dans du papier aluminium est ensuite **placé dans un sachet hermétique type sachet zip**.

La norme NF EN 15549 indique que les échantillons pourront être stockés au laboratoire à une température inférieure à 20°C, et à l'abri de la lumière. Il est toutefois conseillé de transporter les échantillons à une température inférieure à 0 °C. En fonction de la distance à parcourir, une glacière avec une température voisine de 5°C pourrait néanmoins suffire.

Cette indication pourrait être extrapolée sur le terrain. En effet, dans le cas où les appareils de prélèvement **seraient à l'intérieur d'une station climatisée ou à l'intérieur d'un appareil de prélèvement pouvant garantir une température inférieure à 20 °C**, ils pourraient rester sur le site de prélèvement **durant quelques jours** à condition également d'être à l'abri de la lumière. Il convient de rappeler que les essais à 20 °C ne sont valables que pour le B[a]P et qu'ils ont été réalisés dans un laboratoire, ce qui signifie une température constante (± 2 °C). L'extrapolation de la norme pour le stockage des filtres dans le préleveur implique d'une part de **garantir une température constante (± 2 °C) inférieure à 20 °C** mais aussi que **les blancs de terrain subissent le même traitement (stockage dans le préleveur pour une même durée)** afin de s'assurer de l'absence de toute contamination. La durée maximale de deux mois indiquée dans la norme pour le stockage dans le laboratoire implique une extraction immédiate après cette période. Il convient de rappeler que la durée maximale qui doit s'écouler entre le prélèvement et l'extraction est donc de 2 mois. Il faut tenir compte de toutes ces exigences pour la mise en place de la stratégie de prélèvement combinée aux contraintes du laboratoire d'analyses.

Encore une fois, cette norme est exclusivement appliquée au B[a]P et de ce fait, le LCSQA conseille un stockage au froid à une température < 6°C et à l'abri de la lumière avant l'envoi au laboratoire.

Une note sur la stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d'appareils réfrigérés et non réfrigérés a été publiée en 2010 (Verlhac, S. et Leoz-Garziandia, E., 2010) (Annexe 3). Les préleveurs réfrigérés comprennent un système de refroidissement permettant de conserver les filtres prélevés à une température de consigne. Pour une période de 48 h (durée d'un week-end par exemple), l'étude n'a pas montré de différences significatives de pertes en HAP (incluant le B[a]P) entre les 2 appareillages. Cette étude sera poursuivie en 2012 pour une durée de stockage des échantillons dans le préleveur jusqu'à 3 semaines et permettra d'évaluer le bénéfice d'un appareil réfrigéré en termes de stabilité des échantillons lors du stockage sur une longue période.

[4] Cette dernière possibilité implique l'extraction de la totalité du filtre pour l'analyse.

Néanmoins, dans l'état actuel des connaissances et dans un principe de précautions, le LCSQA conseille l'utilisation de préleveurs réfrigérés. Cette recommandation est fortement requise lors d'une utilisation en extérieur à risque de fort ensoleillement et/ou de forte chaleur.

Pour les appareils placés en station climatisée et/ou les campagnes réalisées en période hivernale, compte tenu du coût de l'investissement, l'utilisation du module de réfrigération n'est pas indispensable. La température constante étant assurée par la climatisation de la station elle-même. Il convient toutefois de mettre en place un dispositif pour la suivre (au niveau des filtres stockés) lors des échantillonnages.

2.3.5.6 DONNEES COMPLEMENTAIRES

Il serait intéressant de mesurer sur les sites de prélèvement des HAP, les concentrations en O_3, CO, NO, NO_2, PM_{10} afin d'étudier des corrélations entre les HAP les autres composés polluant gazeux et/ou particulaires. En l'absence de mesurages internes aux appareils de prélèvement, les mesurages de la température et de la pression ambiante, sont également conseillés.

2.4 ANALYSE DES HAP

L'analyse des HAP sera effectuée par des laboratoires associés aux AASQA et, dans la mesure du possible, à proximité des sites de prélèvement. Le choix des laboratoires devra être fait en fonction de différents paramètres tels que :

- le respect des limites de quantification et de détection à atteindre en fonction de l'appareil de prélèvement utilisé (voir section 2.4.3) ;
- la qualité des blancs analytiques (voir section 2.3.3.4 et 3.4.2) ;
- la participation à des comparaisons inter-laboratoires organisées par le LCSQA afin de garantir la qualité des résultats obtenus.

2.4.1 STOCKAGE AVANT ANALYSE

La norme NF EN 15549 indique que les échantillons pourront être stockés au laboratoire à une température inférieure à 20°C, et à l'abri de la lumière. Mais il convient de rappeler que cette norme est exclusivement appliquée au B[a]P.

De ce fait, nous conseillons également à ce stade, un stockage au froid à une température < 6°C (la congélation est possible) et à l'abri de la lumière avant l'extraction aux solvants.

Bien que la norme NF EN 15549 préconise une durée de stockage avant extraction de deux mois, **nous conseillons de ne pas dépasser 1 mois.**

2.4.2 BLANCS DES REACTIFS DE LABORATOIRE

La norme NF EN 15549 préconise la réalisation des blancs de solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP au moins tous les 50 échantillons et lorsque de nouveaux réactifs ou de nouveaux lots de réactifs sont utilisés. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir section 2.3.3.4.).

Les blancs de solvants, de filtres vierges et de terrain devront être analysés de la même façon que les échantillons collectés.

Pour la gestion des blancs lors du rendu des résultats voir chapitre 2.5.1.

2.4.3 LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Habituellement, les limites de détection (LD) sont calculées pour une valeur de rapport signal/bruit égale à 3. La limite de quantification (LQ) est définie pour une de valeur de rapport signal/bruit égale à 10. La norme NF EN 15549 préconise également le calcul de la LD avec les blancs des filtres de laboratoire. La LQ est obtenue en multipliant par 3 cette valeur.

Nous préconisons de suivre la démarche contraire, à savoir, calculer d'abord la limite de quantification, puisque cette grandeur est la plus importante et la plus limitante pour donner des résultats fiables. La méthode proposée est la suivante :

- à partir des données d'étalonnage, déterminer le rapport signal/bruit de chaque HAP à doser,
- estimer par extrapolation une « limite de quantification présupposée » correspondant à une concentration pour laquelle le rapport signal/bruit peut raisonnablement être voisin de 10,
- préparer une solution étalon de concentration correspondante à la valeur de la « limite de quantification présupposée » diluée dans le blanc de terrain, et l'injecter,
- si le rapport signal/bruit est toujours supérieur à 10, on considère que la vraie limite de quantification est atteinte.

Pour les laboratoires qui veulent donner leur limite de détection, elle est estimée par convention, égale au tiers de la limite de quantification.

La norme EN 15549 préconise donc la détermination des limites de détection par la méthode signal/bruit ou à partir d'au moins dix blancs de filtres. Les seuils à atteindre ont été calculés en tenant compte de la gamme de travail choisie (0,04 – 20 ng.m^{-3}), laquelle a été calculée par rapport aux seuils d'évaluation et aux incertitudes préconisées par la directive. Les limites de quantification ne sont pas citées.

Afin d'homogénéiser le traitement des données issues des analyses chimiques pour tous les composés de la IV^{ème} directive fille, la CS « Benzène - HAP - Métaux » qui a travaillé sur ces polluants, propose, entre autres, de fixer des limites de détection et de quantification plus strictes que celles définies dans les normes respectives.

Dans ce sens, il a été décidé pour le B[a]P de retenir plutôt la valeur de 0,04 ng.m^{-3} (4% de la valeur cible) en tant que limite de quantification (LQ) et non en tant que limite de détection, pour une durée de prélèvement de 24 heures.

Ceci paraît plus pertinent compte tenu que la gamme d'application de la norme est comprise entre 0,04 et 20 ng.m^{-3}, ce qui implique que la valeur de 0,04 ng.m-3 doit être mesurée correctement. La LD à atteindre est donc égale à 0,013 ng.m^{-3}.

Comme indiqué à plusieurs reprises, la LD et la LQ sont fonction du débit de prélèvement utilisé. **Ainsi dans le Tableau 1 sont présentées les exigences de LD et LQ en ng à atteindre en fonction de différents débits de prélèvement.**

Tableau 1 : Limites de détection et de quantification à atteindre par les laboratoires en fonction du débit de prélèvement utilisé.

Débit de prélèvement ($m^3.h^{-1}$)	Volume d'air prélevé en 24 heures (m^3)	Limite de quantification (LQ) (ng)	Limite de détection (LD) (ng)
1	24	0,96	0,32
2,3	55,2	2,21	0,74
15	360	14,40	4,80
30	720	28,80	9,60

Le regroupement des filtres lors de l'analyse permet d'augmenter les limites de détection à atteindre. Cependant, comme il est indiqué dans la directive 2004/107/CE, les échantillons individuels prélevés sur une période allant jusqu'à un mois peuvent être combinés et analysés en tant qu'échantillons composés, à condition que la méthode garantisse que les échantillons soient stables sur cette période.

De plus, ceci implique la réalisation des blancs de filtres de laboratoire groupés, avec le même nombre de filtres que ceux utilisés lors d'une extraction d'échantillons réels. Il convient de préciser que dans le cas d'un cumul de filtres, s'il y a cumul des extraits, cela doit être pris en compte dans le calcul d'incertitude fourni par le laboratoire et l'incertitude déterminée doit respecter la norme en vigueur (section 2.6).

La limite de quantification (LQ = 0,04 ng/m^3) et la limite de détection (LD = 0,013 ng/m^3) de la méthode étant fonction du débit de l'appareil de prélèvement utilisé, ainsi que du nombre des filtres extraits ensemble, les volumes prélevés devront être indiqués aux laboratoires.

2.4.4 EXTRACTION DES FILTRES ET CONCENTRATION DE L'EXTRAIT

La norme NF EN 15549 préconise l'utilisation des techniques d'extraction suivantes :

- extraction au soxhlet ;
- extraction par reflux ;
- extraction par micro-ondes ;
- extraction aux ultrasons ;
- extraction par liquide pressurisé (exemple : *Dionex, Accelerated Solvent Extraction®*).

Toutes ces techniques sont définies comme étant équivalentes. La concentration de l'extrait pourra être effectuée sous vide ou sous flux d'azote **sans jamais aller à sec.**

2.4.4.1 RENDEMENT D'EXTRACTION

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des matériaux de référence. La norme NF EN 15549 préconise un rendement d'extraction compris entre 80 % et 120 % pour le B[a]P pour une concentration équivalente à la valeur cible avec une incertitude relative inférieure ou égale à ± 3 %.

2.4.5 PURIFICATION DE L'EXTRAIT

La norme NF EN 15549 n'impose pas de purification de l'extrait. Cependant, la plupart des laboratoires utilisant la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS), réalise une purification de l'extrait. Au contraire, quand la technique d'analyse utilisée est la HPLC, il n'est pas habituel de faire une purification.

Les laboratoires pourront utiliser leurs propres techniques de purification à condition de prouver d'une part, qu'il n'y a pas de pertes des composés à analyser, *via* le calcul de rendement de la méthode analytique (voir section 2.4.4.1), par dopage ou par la participation aux essais inter laboratoires, et d'autre part, que la valeur des blancs analytiques n'est pas affectée (voir section 2.4.2).

2.4.6 ANALYSE

La chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS) et la chromatographie liquide haute performance avec détection fluorimétrique ou barrettes de diode (HPLC/Fluo-UV) sont préconisées dans la norme NF EN 15549.

Un étalonnage interne sera réalisé dans le cas de la GC/MS et un étalonnage interne ou externe dans le cas de l'HPLC/Fluo-UV.

Si l'étalonnage externe est utilisé, il est conseillé de préparer au moins cinq étalons de concentrations différentes, avec comme limite basse une concentration au-dessus de la limite de détection et avec au moins une des solutions autour de la valeur cible.

Pour rappel, pour l'analyse des HAP autres que le B[a]P, les normes décrites en Annexe 1 peuvent être utilisées. Dans le cas où la méthode analytique ne permettrait pas la séparation des trois congénères B[b]F, B[j]F et B[k]F, la directive 2004/107/CE permet un rendu de résultat global pour les trois composés.

Si les recommandations données dans ce rapport concernant les autres HAP (blancs, stockage, rendement d'extraction...) sont appliquées, l'utilisation de la norme NF EN 15549 pour tous les HAP nous paraît tout à fait possible.

2.5 RENDU DES RESULTATS

Les laboratoires d'analyse doivent donner les résultats des **filtres réels** ainsi que des **blancs des filtres de laboratoire et de terrain** en **ng** du composé dans l'échantillon **avec l'incertitude associée**.

2.5.1 GESTION DES BLANCS

La norme NF EN 15549 préconise la réalisation d'au moins un blanc de filtre terrain (voir section 2.3.5.4.) tous les 20 filtres prélevés. Rien n'est dit quant à la périodicité de réalisation des blancs des filtres de laboratoire (voir section 2.3.3.4.), alors qu'un blanc des réactifs (voir section 2.4.2.) doit être réalisé au moins tous les 50 échantillons.

Les résultats doivent être dans tous les cas inférieurs à 0,04 $ng.m^{-3}$. Dans le cas contraire la norme n'indique pas comment traiter les blancs.

Dans un souci d'homogénéité et de cohérence, la CS « Benzène - HAP - Métaux », souhaite que le traitement des blancs des HAP et des métaux soit identique.

La procédure de gestion des blancs décrite ci-dessous ne doit cependant pas affranchir l'analyste d'une réflexion circonspecte de ses données sur la base de sa propre expérience, des informations notées sur le terrain et du bon sens pouvant l'amener à contrevenir à ces règles générales qui ne peuvent prétendre répondre à tous les cas de figures rencontrés.

La démarche proposée par le CS à appliquer par toutes les AASQA est la suivante :

- Blancs des filtres de laboratoire :

Logiquement, dans le traitement des blancs des filtres, rentre en compte le traitement des blancs des réactifs.

Pour rappel, le blanc des filtres de laboratoire doit être déterminé avec un seul filtre dans le cas d'une extraction individuelle et avec plusieurs filtres dans le cas d'une extraction groupée.

- si la moyenne des blancs des filtres de laboratoire est < **LQ à atteindre par le laboratoire en fonction du débit de prélèvement utilisé par l'AASQA**, on ne soustrait pas cette valeur (car, par définition, non quantifiée) aux mesures de HAP correspondant au même lot de filtre.
- si la moyenne des blancs de laboratoire est > **LQ à atteindre par le laboratoire en fonction du débit de prélèvement utilisé par l'AASQA**, on la soustrait, mais on identifie, puis on élimine la source de contamination.

- Blancs des filtres de terrain :

Les blancs des filtres de terrain servent uniquement à valider les résultats. Le **dépassement** sera considéré **significatif si** la valeur du blanc de filtre de terrain est **très supérieure** à la moyenne des blancs des filtres de laboratoire (preuve d'une contamination), c'est à dire qu'il dépasse la **LQ** et représente plus du tiers (33%) de la valeur des échantillons (avant soustraction, si besoin, du blanc de filtre de laboratoire) correspondant à la période de prélèvement.

Si le blanc de terrain est à la fois > LQ et > à 33% des valeurs des échantillons (avant soustraction de la moyenne du blanc de laboratoire), les résultats associés à ce blanc de terrain seront rejetés.

Dans ce cas, il convient d'identifier puis d'éliminer rapidement la source de contamination.

2.5.2 EXPRESSION DES RESULTATS

Comme stipulé dans la norme NF EN 15549, **les concentrations sont exprimées en ng.m^{-3} avec leur incertitude associée. Le calcul des concentrations est fait après soustraction de la moyenne des blancs des filtres de laboratoire** correspondant au même lot de filtres si celui-ci est quantifiable (si valeur > LQ, voir section 2.5.1.).

Une fois le calcul de la concentration effectué, si les **valeurs obtenues** sont négatives (suite à la soustraction des blancs des filtres de laboratoire) ou **inférieures à la limite de quantification minimale exigée (= 0,04 ng.m^{-3})**, il convient :

- De leur **attribuer la valeur de la LQ donnée par le laboratoire (rappel : la valeur minimale à atteindre est de 0,04 ng.m^{-3}) ;**
- d'ajouter un commentaire dans la base de données indiquant que la valeur est en réalité < LQ.

La LQ minimale exigée étant 10 fois plus faible que le seuil d'évaluation inférieur (SEI ou LAT), l'impact de cette attribution arbitraire est négligeable sur la moyenne annuelle.

Les concentrations sont à produire dans les conditions réelles de Pression et de Température du prélèvement.

Certains appareillages permettent d'obtenir directement le volume d'air prélevé aux conditions ambiantes. Le volume peut être aussi donné par l'appareil dans des conditions normales (1 atm et 0 °C) avec en même temps, une mesure de pression et de températures réelles (ambiantes). En l'absence de ces données, un rapprochement vers la station Météo France de référence est indispensable afin d'obtenir la température et la pression ambiantes et faire la transformation suivante, d'après la loi des gaz parfaits :

$$V_{recalculé} = \frac{1013,25}{273,15} \times \frac{V_{Normal} \times T_{Méteo}}{P_{Méteo}}$$

Dans le cas précis du préleveur haut débit DA-80 (Digitel, Megatec), une note d'Air Languedoc-Roussillon de 2010 (Annexe 4) présente le calcul systématique qu'il convient de faire à partir des données fournies par l'appareil afin de déterminer le volume réel prélevé.

2.6 ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95%) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 50 % au niveau de la valeur cible, pour le B[a]P et des valeurs habituellement rencontrées pour les autres HAP. Compte tenu de l'importance que représentent les seuils d'évaluation (déclenchement de la surveillance), il est raisonnable d'appliquer ce même seuil d'incertitude autour des concentrations définies comme seuils d'évaluation.

L'estimation des incertitudes sur les mesurages du B[a]P et plus généralement des HAP en associés aux PM_{10} dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans le guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA en 2010 (Macé, T. et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 de Mai 2011 (AFNOR, 2011).

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

Incertitude globale = f(incertitude liée au prélèvement + incertitude liée à l'analyse)

2.6.1 INCERTITUDES LIEES AU PRELEVEMENT ET AU TRANSPORT

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude d'une mesure de HAP est due :

- à l'incertitude liée au volume d'air échantillonné,
- à l'influence, sur la masse de HAP prélevée sur le filtre, de l'efficacité de piégeage du filtre et des pertes éventuelles par oxydation ou lors du transport.

Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit de prélèvement et du temps de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination du débit et du temps de prélèvement. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leur incertitude associée.

L'estimation du calcul d'incertitudes liées au prélèvement est présentée en détail dans le guide pratique de calcul d'incertitudes sur les mesurages du B[a]P dans la fraction PM_{10} (AFNOR, 2011; Macé, T. et al., 2010).

2.6.2 INCERTITUDES LIEES A L'ANALYSE

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de HAP qu'il a déterminé. Cette incertitude peut être évaluée de deux façons différentes. Celles-ci sont également reprises dans le guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA (Macé, T. et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 de Mai 2011 (AFNOR, 2011).

- La première approche est basée sur l'établissement d'un budget d'incertitude selon la norme NF EN 13005 (GUM) permettant d'établir une liste de toutes les sources d'incertitudes liées à la méthode analytique : étalonnage, extraction, évaporation, purification, analyse chromatographique… Une relation fonctionnelle est ensuite déterminée entre ces grandeurs d'influence et le mesurande, de préférence sous forme d'une équation mathématique. Chaque source d'incertitude doit être quantifiée pour déterminer sa contribution à l'incertitude globale, puis ces incertitudes sont combinées en appliquant la loi de propagation des incertitudes.

- Une autre approche consiste à déterminer les intervalles de confiance de la méthode analytique en participant à des exercices d'inter-comparaisons prenant en compte toute la chaîne analytique, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse. Il est à noter que l'intervalle de confiance ainsi déterminé est valable pour le domaine de concentration sur lequel les essais ont été réalisés.

En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée, multipliée par un facteur d'élargissement. Ce facteur d'élargissement est choisi en fonction du niveau de confiance requis ; dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%.

Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages.

Nous recommandons la participation des laboratoires effectuant les analyses de HAP aux exercices d'inter-comparaison organisés par le LCSQA tous les deux ans. Cette participation est rendue obligatoire par l'arrêté du 21 Octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public (Journal Officiel, Article 9).

2.7 EXERCICES DE COMPARAISONS INTER-LABORATOIRES

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) organise depuis plusieurs années (depuis 2004) des exercices de comparaisons inter-laboratoires auprès des principaux laboratoires travaillant avec les AASQA.

Bien que les objectifs de ces exercices de comparaisons inter-laboratoires puissent paraître différents pour les AASQA et les laboratoires, ils restent nécessaires et complémentaires.

Pour les AASQA ce type d'exercice facilite **l'inter-comparabilité des données** dans tout le territoire et permet **d'estimer les incertitudes élargies** de la méthode en l'absence de calcul théorique qu'il convient tout de même de faire.

Pour les laboratoires, ce type d'exercice permet **l'identification des problèmes** liés à l'analyse des HAP à de très faibles concentrations dans une matrice souvent complexe, avec comme **objectif final l'adéquation et l'amélioration des techniques** utilisées par rapport aux supports et à la matrice étudiée.

Dans ce contexte, les exercices organisés dans le cadre du dispositif de surveillance de la qualité de l'air ne sont pas payants et sont rendus obligatoires par l'arrêté du 21 Octobre 2010 (Journal Officiel, Article 9).

Afin d'écarter toute ambiguïté, des documents d'informations et de consignes sont envoyés aux participants potentiels afin qu'ils soient en mesure de prendre la décision de participer ou non aux essais.

Un numéro **d'identification confidentiel** est donné à chaque laboratoire au moment de son inscription aux essais afin de **préserver la confidentialité** de l'identité de chaque participant vis à vis des autres participants.

L'ensemble des résultats fait l'objet d'un rapport du LCSQA transmis aux AASQA et aux **laboratoires participants qui se doivent de fournir leur numéro d'identification aux AASQA qui leur en font la demande**.

Ces exercices de comparaisons inter-laboratoires permettent également d'estimer les incertitudes élargies dans le domaine de concentrations sur lequel les essais ont été réalisés.

Dans le Tableau 2 sont présentées les incertitudes élargies estimées pour le B[a]P, lors des derniers exercices de comparaisons inter-laboratoires avec le domaine de concentration correspondant, calculé sur la base d'un prélèvement haut débit (720 m^3) et bas débit (24 m^3) sur 24 heures. Le nombre de laboratoires retenus pour le calcul, ainsi que la nature de l'échantillon (étalon, filtre « réel »), sont également indiqués.

Tableau 2 : Incertitudes élargies estimées lors des comparaisons inter-laboratoires 2006, 2009 et 2010.

Année	Incertitude élargie (%)	Domaine de concentration haut débit ($ng.m^{-3}$)	Domaine de concentration bas débit ($ng.m^{-3}$)	Echantillon	Nombre de laboratoires retenu pour le calcul	Nombre de laboratoires participant à l'essai
2006	12	0,1	3	Etalon liquide	10	12
	16	0,7	21	Etalon liquide	10	12
2008	29	0,85	25,8	Etalon liquide	12	12
	44	0,03	0,85	Etalon liquide	12	12
	36	0,2	5,6	Filtre « réel »	13	13
	39	0,02	0,5	Filtre « réel »	10	13
2010	96	0,80	24,1	Etalon liquide	13	13
	95	0,03	0,75	Etalon liquide	12	12
	25	0,15	4,6	Filtre « réel »	13	13
	21	0,16	4,9	Filtre « réel »	13	13

Globalement, les incertitudes élargies sont inférieures à 50 % quelle que soit la matrice considérée. Cependant, si on tient compte de l'ensemble des laboratoires participant aux exercices, ces incertitudes peuvent être supérieures à 50 % (e.g. en 2010 pour les étalons) ce qui montre qu'il y a encore pour certains laboratoires d'analyses un défaut dans leur procédure. Un autre point important qui peut être mis en avant est que les résultats présentés obtenus sont tout à fait satisfaisants dans le cas d'un prélèvement haut débit quel que soit le domaine de concentrations (haut, hiver ou bas, été). Cependant, ces mêmes domaines de concentrations sont représentatifs, dans le cas d'un prélèvement bas débit, de périodes hivernales (fortes concentrations, > 0,5 ng,m^{-3}) ou de concentrations estivales très fortes (ne concerne que quelques sites spécifiques en France).

Ainsi, compte tenu de ces résultats, dans l'état actuel des performances analytiques des laboratoires, le LCSQA préconise l'utilisation des appareils de prélèvement à haut débit afin d'éviter des problèmes analytiques dus aux limites de détection des laboratoires et/ou à une dispersion trop importante des résultats qui pourrait conduire à des incertitudes élevées et proches de 50% notamment en période estivale.

3. PRELEVEMENT DES HAP AUTOUR DES SOURCES PONCTUELLES

Dans la directive 2004/107/CE, il est indiqué que pour mesurer la pollution atmosphérique à proximité des sources ponctuelles, le nombre de points de prélèvement doit être calculé en tenant compte des densités d'émission, des schémas probables de répartition de la pollution de l'air ambiant et de l'exposition potentielle de la population.

De plus, les points de prélèvement choisis devraient permettre de contrôler l'application par les émetteurs concernés, des « meilleures méthodes disponibles » telles que définies à l'article 2, paragraphe 11, de la directive 96/61/CE relative à la prévention et à la réduction intégrée de la pollution.

Rien n'est précisé concernant le nombre de points à instrumenter, et/ou sur l'obligation de surveiller ce type de sources.

A l'heure actuelle la surveillance des HAP concerne environ 14 sites industriels en France. Chaque AASQA concernée détient la connaissance du type et des caractéristiques des industries surveillées.

4. PRELEVEMENT ET ANALYSE DES HAP DANS LES DEPOTS

Un point de prélèvement de fond rural tous les 100 000 km^2 est préconisé par la directive pour la mesure des HAP dans les dépôts atmosphériques. Dans ce cadre, six sites sont donc instrumentés en France et répartis uniformément sur tout le territoire, La détermination des concentrations des HAP dans les dépôts doit être réalisée selon la norme NF EN 15980 (Juillet 2011). Les points clés de cette norme, ainsi que des recommandations et éclaircissements sont donnés ci-après.

4.1 NORME NF EN 15980

Qualité de l'air – Détermination du benzo[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène et indéno[1,2,3-cd]pyrène dans les dépôts atmosphériques (Air Quality – Determination of the deposition of benzo[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene and indéno[1,2,3-cd]pyrene).

Cette norme spécifie une méthode de détermination du dépôt total de benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), benzo[a]pyrène (B[a]P)dibenzo[a,h]anthracène (DB[ah]A), indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP), qui peut être utilisée dans le cadre de la directive 2004/107/CE. Elle spécifie les exigences relatives aux performances auxquelles la méthode doit se conformer afin de répondre aux objectifs de qualité des données indiqués dans cette directive 2004/107/CE.

La norme spécifie les méthodes d'échantillonnage, de préparation des échantillons et d'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectroscopie de masse (GC/MS) ou par chromatographique liquide à haute performance avec détection par fluorescence (HPLC/Fluo). Le collecteur de dépôt total équipé d'un ensemble flacon-entonnoir est utilisé comme collecteur normalisé.

La méthode s'applique aux mesures de dépôt dans :

- les zones rurales et reculées,
- les zones industrielles,
- les zones urbaines,

La norme s'applique dans la plage allant de quelques ng.m-2.j-1 à quelques centaines de ng.m-2.j-1.

L'incertitude de mesure doit être inférieure à 70 % (imposée par la directive 2004/107/CE).

4.2 DEPOT ATMOSPHERIQUE TOTAL

La norme NF EN 15980 ainsi que la directive concernent la détermination des HAP contenus dans le dépôt atmosphérique total qui est défini comme la somme du dépôt sec (sédimentation des particules) et du dépôt humide (précipitations).

4.3 HAP A MESURER

Sept HAP sont concernés dans le cadre de la norme et la directive : Benzo[a]pyrene (B[a]P), benzo[a]anthracène (B[a]A), benzo[b]fluoranthène (B[b]F), benzo[k]fluoranthène (B[k]F), benzo[j]fluoranthène (B[j]F), indéno[1,3, c-d]pyrène (IP) et dibenzo[a,h]anthracène (DB[ah]A).

4.4 SITES DE PRELEVEMENTS

Le choix des sites de prélèvements a été réalisé en conformité avec les recommandations de la directive 2004/107/CE et en harmonie avec les recommandations de l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) et de l'WMO/VAG (World Meteorological Organization / Global Atmosphere Watch. Six sites sont donc instrumentés en France et 7 AASQA sont concernées par ce dispositif (Lig'Air/ATMO Auvergne, ATMO Champagne-Ardenne, ATMOLOR, ATMO Rhône-Alpes, ORAMIP, AIR BREIZH) (Tableau 3). Deux de ces sites font partie intégrante du dispositif MERA/EMEP (MEsure des Retombées Atmosphériques/ European Monitoring and Evaluation Programme). Dans ce contexte, une coordination entre les stratégies de mesurage des HAP sera établie.

Tableau 3 : Sites de prélèvements concernés par la mesure des HAP dans les dépôts.

Sites	Verneuil (18)	Revin (08) [a]	Jonville en Woëvre (55)	Dieulefit (26)	Peyrusse Vieille (32) [a]	Guipry (35)
AASQA	Lig'Air/ATMO Auvergne	ATMO Champagne-Ardenne	ATMOLOR	ATMO Rhône-Alpes	ORAMIP	AIR BREIZH
Code BDQA	34038	14008	30033	36005	12020	19009

[a] : sites MERA/EMEP

4.5 PRELEVEMENT

4.5.1 APPAREIL DE PRELEVEMENT

Trois types de collecteur peuvent être mis en œuvre selon la norme NF EN 15980 : flacon + entonnoir, collecteur à ouverture large et collecteur de dépôt humide. Il faut toutefois noter que dans le dernier cas, sa mise en œuvre n'est possible que s'il a été prouvé que la différence de résultats entre ceux obtenus pour le dépôt total, et le dépôt humide seul, est inférieure à 10 %.

Le LCSQA préconise la solution la plus simple pour la collection du dépôt total c'est-à-dire la combinaison flacon + entonnoir qui par ailleurs est celui recommandé par la norme.

Les seules limitations de la norme concernent le diamètre intérieur (connu) de l'entonnoir qui doit être supérieur à 15 cm (∅ > 150 mm) et dont la section verticale doit être supérieure au diamètre. La surface de l'entonnoir doit être suffisamment large pour permettre la collecte d'une quantité d'eau suffisante pour l'analyse pour une hauteur d'eau de précipitations minimale de 1 mm par semaine. Le volume du flacon doit être adapté en fonction des quantités de précipitations attendues afin d'éviter tout débordement. Un volume de l'ordre de 4 à 10 L semble adapté dans la plupart des cas. Sa hauteur doit être suffisante pour éviter des pertes d'échantillon par éclaboussures. Le flacon doit être absolument en **verre ambré** afin de limiter toute dégradation des HAP par réaction avec la lumière. Un raccord à visser avec un joint recouvert de téflon PTFE permet de faire le lien entre l'entonnoir et le flacon de collecte.

Les collecteurs ainsi que les entonnoirs utilisés doivent être impérativement en verre pour éviter l'adsorption des HAP sur les parois.

Le système de collecte complet (flacon + raccord + entonnoir) doit ensuite être placé dans un dispositif de protection (tube) et comprend un panier de protection « anti-oiseaux ».

Un exemple de dispositif qui peut être mis en œuvre est présenté sur la Figure 1.

4.5.1.1 Nettoyage du collecteur

Le nettoyage du dispositif de prélèvement (flacon ambré), ainsi que de l'entonnoir, s'effectue de la même façon que le nettoyage de la verrerie décrit dans la section 2.3.4 sans le rinçage au dichlorométhane mais en terminant par un rinçage supplémentaire à l'eau ultra-pure (18 MΩ).

4.5.1.2 Placement du collecteur

Les préconisations de la norme NF EN 15980 quant à la hauteur de prélèvement au sol, et les distances par rapport à un obstacle sont à mettre en œuvre. Il convient de noter que l'ouverture de l'entonnoir doit être à au moins 1,5 m au dessus du sol et que, dans les régions neigeuses, il pourra être surélevé sur une plateforme au-dessus de la neige.

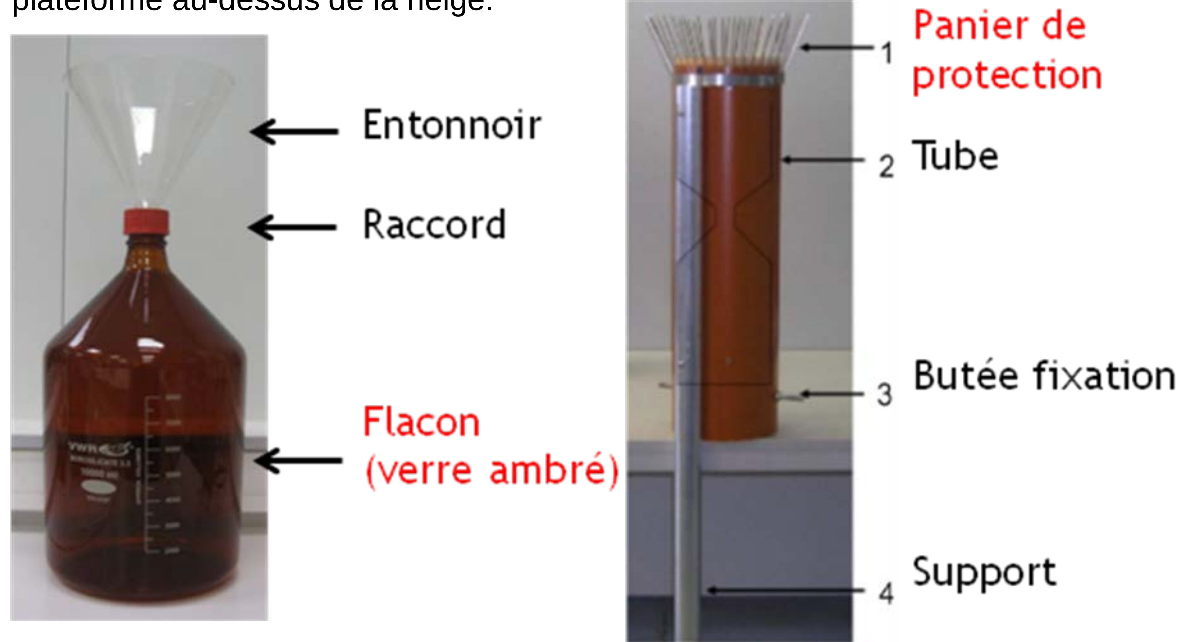


Figure 1 : Exemple de collecteur de dépôt total flacon + entonnoir.

4.5.2 MISE EN PLACE DU PRELEVEMENT

4.5.2.1 DUREE ET FREQUENCE DU PRELEVEMENT

La durée d'échantillonnage ne doit pas excéder 1 mois et devra être adapté selon le cumul de précipitations. Elle peut s'étendre de 1 à 4 semaines.

4.5.2.2 RECUPERATION, TRANSPORT DES ECHANTILLONS COLLECTES

Une fois le prélèvement effectué, l'échantillon collecté est transvasé dans un flacon en verre nettoyé au préalable (voir section 4.4.1.1) et muni d'un bouchon. Le flacon doit être en **verre ambré** pour protéger l'échantillon de la lumière. Lors du changement de récipient, un rinçage à l'eau ultra pure est nécessaire pour entraîner les particules sèches déposées sur l'entonnoir.

La description du travail à effectuer sur le terrain est renseignée dans la norme NF EN 15980 (section B,3). Le volume du flacon de transport peut être adapté selon la quantité de précipitation recueillie.

Toutes les manipulations doivent être réalisées dans un souci d'éviter toute contamination. Le port de gants en latex ou nitrile est préconisé pendant le montage/démontage du collecteur et le transvasement de l'échantillon.

Dans la mesure du possible, et en fonction du délai d'acheminement vers les laboratoires, il est conseillé de transporter les échantillons dans un récipient tempéré ou réfrigéré. Des blocs froids peuvent également être utilisés.

4.5.3 BLANCS DE TERRAIN

Il conviendra de réaliser des blancs dits « de terrain ». La norme prévoit 2 blancs de terrain minimum par an et par site. Le LCSQA préconise de faire 4 blancs de terrain régulièrement répartis sur l'année, un à chaque saison semble convenable. Dans tous les cas, le nombre minimal de blancs de terrain doit être égal à 10% du nombre d'échantillons de dépôts collectés (20 % est préconisé par le LCSQA). Ces blancs de terrain permettent d'évaluer les contaminations possibles sur l'ensemble de la procédure de prélèvement.

Le blanc de terrain subira les mêmes étapes qu'un échantillon classique. Pour cela, de l'eau ultra pure (18 MΩ) sera utilisée. L'eau amenée sur le terrain permettra de rincer avec un volume suffisant pour les analyses par la suite (1 litre par exemple) l'entonnoir et le flacon de prélèvement préalablement nettoyé (voir section 4.4.1.1). L'échantillon collecté sera ensuite transvasé dans un flacon de transport puis apporté au laboratoire dans les mêmes conditions qu'un échantillon. Ce « blanc de terrain » sera ensuite analysé suivant la même procédure que les échantillons y compris la durée de stockage moyenne que subissent les échantillons. Cette procédure permettra d'évaluer toute contamination en HAP des échantillons au cours de toute la procédure d'échantillonnage, transvasement, transport, stockage et analyse des échantillons.

4.5.4 STOCKAGE AVANT ANALYSE

Les échantillons seront stockés au froid (réfrigérateur, < 4°C) et à l'abri de la lumière avant le traitement analytique. La durée de stockage avant extraction des échantillons doit être réalisée le plus vite possible. Un délai de 1 mois maximum après échantillonnage ne devra pas être dépassé pour éviter des pertes en HAP.

4.5.5 BLANCS DE LABORATOIRE

Les laboratoires devront réaliser des blancs des solvants utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP. Ils ne devront pas comporter de traces des HAP à mesurer (voir chapitre 2.4.2.).

4.5.6 LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Dans la mesure où la directive 2004/107/CE n'indique pas de valeur cible ou de seuil d'évaluation des HAP dans les dépôts, il est difficile de définir des limites de quantification. Toutefois, la norme NF EN 15980 précise des limites de détection qui devraient être atteintes (Annexe D de la norme). Elles sont comprises entre 0,1 et 1,9 ng,m^{-2},d (ng,m^{-2},$jour^{-1}$) selon le HAP considéré.

4.5.7 METHODE ANALYTIQUE

La méthode analytique qui devra être mise en œuvre devra correspondre à une de celles décrites dans la norme NF EN 15980. Une procédure d'extraction liquide/liquide, ou en phase solide avec du dichlorométhane, sera mise en œuvre et l'analyse devra être réalisée soit par GC/MS, soit par HPLC/Fluo.

Les laboratoires devront calculer leur rendement d'extraction à l'aide des solutions de référence. Un rendement d'extraction supérieur à 95 % est préconisé afin d'éviter l'application de facteurs de correction,

4.6 RENDU DES RESULTATS

Les laboratoires d'analyses doivent donner les résultats en ng du HAP considéré dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

Les AASQA devront donner les résultats en ng,m^{-2} par jour avec son incertitude associée. La surface correspond à celle de l'entonnoir et le résultat est exprimé, en fonction de la période d'échantillonnage, en jours.

4.7 ESTIMATION DES INCERTITUDES

Une incertitude inférieure à ± 70 % pour les mesures individuelles est demandée par la directive 2004/107/CE.

Le calcul est fait de la même façon que dans le chapitre 2.6., en listant les grandeurs ayant une influence sur le résultat de mesure. Les sources d'incertitudes liées au prélèvement sont néanmoins différentes et listées dans le Tableau 4. En ce qui concerne la partie analytique, les laboratoires pourront calculer leurs incertitudes comme décrit dans la norme NF EN 15980, le guide pratique de calcul d'incertitudes rédigé par le LCSQA pour les AASQA (Macé, T. et al., 2010) et le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-7 de Mai 2011 (AFNOR, 2011).

Rappelons que, dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faut donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnages.

Tableau 4 : Sources contribuant aux incertitudes liées au prélèvement et au stockage des HAP dans les dépôts.

Grandeurs	Sources d'incertitudes	Evaluation
Surface	Mesure de la surface de l'entonnoir	A partir des caractéristiques de l'instrument utilisé pour déterminer la surface
Rinçage	Efficacité du rinçage	Par l'expérience
Support de prélèvement	Adsorption des HAP sur les parois	Si des collecteurs en verre sont utilisés peut être considérée comme négligeable
Pertes par oxydation	-	Seront étudiées par le groupe CEN 21
Stabilité lors du transport	-	[a]
Stabilité lors du stockage	-	[a]

[a] : Peut être supposée comme négligeable si toutes les recommandations citées dans les chapitres 4.4.2. et 4.4.4. ont été respectées (maintien de la chaîne de froid, durée de stockage …).

5. MODELISATION

Dans les zones et agglomérations dans lesquelles les niveaux de B[a]P sont inférieurs au seuil d'évaluation inférieur, des techniques de modélisation ou d'estimation objective pourront être utilisées pour évaluer les niveaux de concentrations. Aucune spécification quant aux techniques de référence existantes n'est donnée par la directive. La distinction entre modélisation et analyse objective est faite selon les définitions suivantes :

- Modélisation : toute méthode permettant de fournir une information à partir des émissions de polluants et de la connaissance et transcription mathématique des processus atmosphériques, physiques et chimiques qui régissent la formation et le transport des polluants.
- Techniques d'estimation objective : méthodes mathématiques permettant de calculer des concentrations en un point donné à partir des valeurs mesurées en d'autres points et temps.

5.1 METHODES DE MODELISATION

Les méthodes de modélisation déterministe rentrent dans cette catégorie. Néanmoins, peu d'études existent concernant leur application pour l'évaluation des HAP à l'échelle locale. Généralement les modèles appliqués dans ce contexte, sont ceux utilisés pour la simulation de la dispersion d'autres composés chimiques gazeux ou particulaires. Seules les transformations chimiques simples sont prises en compte. Le nombre d'applications dans ce domaine est relativement modeste.

L'INERIS travaille depuis 2003 sur la pertinence de l'utilisation des résultats issus d'un modèle de chimie transport (CHIMERE) à l'échelle régionale (environ 5 km de résolution) forcé par une version continentale de plus faible résolution (0,5°x0,5°). Ce travail a été réalisé sur les PM_{10}, les sulfates, les nitrates et l'ammonium. Plus récemment une paramétrisation d'émission de poussières telluriques a été introduite dans le modèle (Vautard et al,, 2005).

Une application avec le modèle CHIMERE sur certains HAP dont les émissions sont disponibles (B[a]P, B[k]F et B[b]F) a été réalisée à l'INERIS pour le compte de l'ONEMA afin de quantifier les dépôts secs et humides atmosphériques de ces substances (Bessagnet, 2011). Cette quantification a été possible grâce à un inventaire d'émission disponible à une résolution de 0,5° (degré) sur l'Europe. Des données plus précises d'émissions dans l'air ambiant issues de l'inventaire national spatialisé (résolution kilométrique en France) pourront être utilisées en 2012 pour mettre à jour les cartographies de dépôts et de concentrations de HAP.

Des modèles prenant en compte les HAP existent, mais sont utilisés sur la problématique des polluants organiques persistants (POPs) et la pollution transfrontière. Il s'agit des modèles chimie-transport travaillant sur la dispersion atmosphérique et la déposition des métaux lourds et des POPs.

Les modèles présentés sur le Tableau 5 ainsi que huit autres modèles ont été comparés par le Meteorological Synthesiziong Centre-East (MSC-E) (Viktor Shatalov et al,, 2004). Les résultats de cette étude réalisée sur les PCB-153, PCB-28 et PCB-180, montrent que, bien que tous les modèles semblent être en mesure de simuler le devenir des POPs dans l'environnement, des différences très importantes sont observées pour le calcul des processus de déposition (sec et humide) et les processus d'échanges entre l'air et les différents milieux. Par exemple, le modèle développé par le MSC-E dans le cadre du programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme), travaille à l'échelle régionale et est capable de calculer les émissions anthropiques, les flux de déposition et la distribution spatiale des concentrations moyennes annuelles du B[a]P pour chaque pays ainsi que la contribution de chaque pays à ces valeurs.

Les calculs effectués pour la France peuvent être consultés sur le site : http://www,msceast,org/. Les résultats montrent des simulations effectuées pour l'an 2000 aussi bien sur les concentrations moyennes annuelles que sur les dépôts. Ils n'ont pas été comparés pour l'instant aux résultats des mesures de terrain.

En ce qui concerne le B([a]P et les autres HAP, compte tenu du peu de données existantes (aussi bien sur les concentrations atmosphériques que sur les dépôts), des lacunes en termes d'inventaire d'émission et des processus de transformation des composés (réactivité dans l'air, dépôt, échange avec la biosphère, partition gaz/particules, etc…), on peut dire que l'utilisation de ces modèles pour répondre aux exigences de la directive européenne est prématurée et nécessite d'être validée.

Tableau 5 : Quelques modèles prenant en compte les HAP

Modèle	Type/ résolution	Entrées	Sorties	Institution
EVN – BETR (échelle européenne)	Boîtes dynamiques/5°*5° Régional	Propriétés physico-chimiques, émissions…	Persistance, transport potentiel	Université de Lancaster, UK
UK – MODEL (échelle UK)	Dynamique, boîtes Régional (UK)	Propriétés physico-chimiques, émissions…	Concentrations, débit massique, persistance	Université de Lancaster, UK
ADOM -POP	3D, Chimie transport 50*50 Km	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo…	Concentrations, dépôt	GKSS, Allemagne
MSCE - POP	EMEP : 50*50 Km ou 150*150 km hémisphère	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo…	Concentrations, dépôt, distribution dans les milieux, tendances à long terme…	EMEP/MSC-E
CHIMERE	3D Chimie 0.1° à 0.5°	Propriétés physico-chimiques, émissions, météo…	Concentrations, dépôt, distribution dans les milieux, tendances à long terme…	INERIS/IPSL-CNRS

5.2 TECHNIQUES D'ESTIMATION OBJECTIVE

Les méthodes basées sur l'interpolation linéaire de mesures ou sur une analyse paramétrique qui s'appuie sur le recoupement de résultats entre situations bien documentées pourraient servir pour faire ce type de calculs. En 2003, le LCSQA a rédigé un rapport de synthèse sur les méthodes objectives d'évaluation de la qualité de l'air (Réf, INERIS drc/03-45603/Lro-n°55 et EMD étude n°8).

Les méthodes d'estimation objective sont généralement réservées à une évaluation de première approche d'une situation. Elles reposent sur des principes simples et nécessitent généralement de disposer de mesures de références, afin de les construire (méthodes d'interpolation, méthodes basées sur des relations empiriques) et de les valider. Des données auxiliaires sont parfois utilisées afin d'améliorer la fiabilité de ces méthodes (données d'émission par exemple).

L'usage de ces méthodes à des fins réglementaires peut être envisagé (mais pas nécessairement recommandé) pour une première évaluation, moyennant une prise de conscience des limites évidentes de l'approche : dépendance par rapport aux mesures disponibles, pas de prise en compte des caractéristiques physico-chimiques des composés, difficulté de généraliser l'application de ces méthodes à des sites autres que ceux sur lesquels elles ont été calibrées.

5.3 ESTIMATION DES INCERTITUDES

L'incertitude pour la modélisation est définie comme étant l'écart maximal des niveaux de concentration mesurés et calculés, sur une année complète, sans tenir compte de la chronologie des événements. En ce qui concerne les techniques d'évaluation objective, l'incertitude ne doit pas dépasser 100 %. La nature même de ces méthodes ne permet pas d'assurer une telle performance.

Nous ne disposons pas à ce jour d'éléments permettant de quantifier l'incertitude des modèles, quels qu'ils soient, lorsqu'ils sont appliqués à la simulation de la chimie et du transport des HAP. L'une des plus grosses sources d'incertitude provient certainement de la connaissance des émissions.

6. REFERENCES

AFNOR. Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 7: estimation des incertitudes sur les mesurages de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10}. FD X43-070-7. AFNOR; 2011.

Albinet, A., Leoz-Garziandia, E. Comparaison de différentes technologies « dénuder » ozone pour la mesure des HAP dans l'air ambiant. LCSQA / INERIS; 2011.

Bessagnet B. Quantification des apports atmosphériques de polluants aux eaux de surface. ONEMA; 2011.

European Official Journal. Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (26/01/2005). Official Journal 2005;L23:3–16.

Harel, G., Leoz-Garziandia, E. Evaluation de l'artefact de mesure induit par l'ozone pour la détermination de la concentration en benzo[a]pyrène dans l'air ambiant: Bilan. LCSQA DRC-10-111583-02304A. LCSQA / INERIS; 2010.

Leoz-Garziandia, E. Surveillance des HAP: recommandations pour le prélèvement et l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant. Mise à jour d'Avril 2008. LCSQA DRC-08-94289-04955A. LCSQA / INERIS; 2008.

Macé, T., Lalere, B., Labarraque, G., Ravantos, C., Leoz-Garziandia, E., Alleman, L., Mathé, F. Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes et formation des AASQA - Estimation des incertitudes sur les mesurages des B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM_{10} (3/5). LCSQA. LCSQA/ INERIS / LNE / EMD; 2010.

Vautard R, Bessagnet B, Aceves M, Menut L. On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe: Testing hypotheses with a modelling approach. Atmospheric Environment 2005;39:3291–303.

Verlhac, S., Leoz-Garziandia, E. Stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d'appareils réfrigérés et non réfrigérés. LCSQA DRC-10-111583-00465A. LCSQA / INERIS; 2010.

Viktor Shatalov, Elena Mantseva, Arthur Baart, Paul Bartlett, Knut Breivik, Jesper Christensen, et al. POP Model Intercomparison StudyStage I. Comparison of descriptions of main processesdetermining POP behaviour in various environmentalcompartments. MSC-E Technical Report 1/2004. METEOROLOGICAL SYNTHESIZING CENTRE - EAST; 2004.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Normes nationales et internationales concernant les HAP dans l'air ambiant	2
Annexe 2	Procédure INERIS : Contrôle des préleveurs grand volume Digitel DA-80	2
Annexe 3	Note LCSQA : Stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d'appareils réfrigérés et non réfrigérés	5
Annexe 4	Note Air Languedoc-Roussillon : correction des volumes de prélèvements avec le DA-80, Calcul des concentrations en ng,m^{-3}	7

ANNEXE 1

Normes nationales et internationales concernant les HAP dans l’air ambiant

- **Norme ISO 12884**

Air ambiant – Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totales (phase gazeuse et particulaire) – Prélèvement sur filtres à sorption et analyse par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse.

Il s'agit d'une norme internationale publiée en avril 2000. C'est la copie conforme de la norme américaine EPA TO-13A.

Les phases gazeuses et particulaires des HAP sont prélevées avec un appareil haut débit (environ 15 m^3/h), le volume d'air total prélevé ne devant pas dépasser 350 m^3. Un prélèvement total est réalisé sans séparation des particules par taille. La phase particulaire est prélevée sur des filtres en fibre de quartz et la phase gazeuse sur des mousses en polyuréthane (PUF) ou éventuellement sur de la résine XAD-2.

22 HAP sont mesurés : la 9-fluorénone, le cyclopenta-c,d-pyrène et le rétene ont été rajoutés par rapport à la liste de la norme EPA TO-13A. Les filtres et les PUF sont extraits ensemble au soxhlet. Les solvants utilisés sont, le diéthyléther à 10% dans de l'hexane lorsqu'on utilise les PUF, et le dichlorométhane quand il s'agit de XAD-2. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée pour les échantillons chargés d'impuretés. L'analyse est effectuée par CG/MS.

L'incertitude de mesure doit se situer entre ± 50 %.

Cette norme ne peut pas être utilisée pour ce qui concerne le prélèvement puisque la directive impose un prélèvement des HAP dans la fraction PM_{10}.

La partie analytique de la norme peut néanmoins être utilisée en attendant la norme CEN.

- **Norme ISO 13662**

Air ambiant – Détermination des particules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par chromatographie liquide à haute performance.

Il s'agit d'une norme internationale publiée en 2005.

La phase particulaire des HAP est prélevée avec un appareil bas ou haut débit (bas débit : entre 1 et 4 $m^3.h^{-1}$; haut débit : entre 10 et 90 $m^3.h^{-1}$) avec comme seule contrainte, que la vitesse de passage à travers du filtre reste comprise entre 0,5 et 0,9 $m.s^{-1}$. Un prélèvement total est réalisé sans séparation des particules par taille. La phase particulaire est prélevée sur filtre en fibre verre ou de quartz avec un rendement de 99,9 % pour les particules de taille inférieure à 0,5 µm. Le temps de prélèvement peut varier entre 1 et 24 heures.

19 HAP sont concernés par cette norme. En plus des HAP classiques, le dibenzo(a,l)pyrène, le cyclopenta(c,d)pyrène et le dibenzo(a,i)pyrène sont par exemple mesurés.

Plusieurs méthodes d'extraction sont proposées : le soxhlet, le bain à ultrasons, l'ASE. Le solvant utilisé est le toluène. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée pour les échantillons les plus chargés. L'analyse est effectuée par HPLC/fluorescence ou détection à barrettes de diodes. L'indeno(1,2,3-cd)fluoranthène ou le 6-methylchrysène sont utilisés comme étalons internes pour le détecteur à barrettes de diodes et le détecteur fluorimétrique respectivement.

Aucun renseignement n'est donné pour les incertitudes de la méthode.

Les dispositions relatives au prélèvement de cette norme ne peuvent pas être utilisées puisque la directive impose un prélèvement des HAP dans la fraction PM_{10}.

La partie analytique de la norme peut néanmoins être utilisée en attendant la norme CEN. Le calcul des incertitudes devra être cependant réalisé même si la norme n'en parle pas.

- **Norme X 43-025**

Qualité de l'air – Air ambiant. Détermination des Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dosage par chromatographie liquide haute performance et par chromatographie gazeuse.

Il s'agit d'une norme française d'octobre 1988.

La méthode de prélèvement n'est pas décrite.

7 HAP sont mesurés : BaA, BkF, BbF, BaP, DBahA, BghiP et IP. Deux méthodes d'extraction sont proposées : les ultrasons et le soxhlet, avec du dichlorométhane. Une purification sur colonne de gel de silice peut être envisagée selon les cas. L'analyse est effectuée par CG/FID ou par HPLC/Fluo.

Aucun renseignement n'est donné pour ce qui concerne les incertitudes de la méthode analytique.

Cette norme est applicable en attente de la norme CEN. Le calcul des incertitudes devra être cependant réalisé même si la norme n'en parle pas.

ANNEXE 2

Procédure INERIS : Contrôle des préleveurs grand volume Digitel DA-80

CONTROLE DES PRELEVEURS GRAND VOLUME DIGITEL DA 80

1. OBJET

La présente procédure a pour objectif de définir les conditions de vérification des appareils de prélèvement grand volume DIGITEL DA80.

Il s'agit de contrôler d'une part l'étalonnage des capteurs de pression et de température et, d'autre part, de vérifier l'absence de fuites au niveau du circuit de prélèvement.

2. TEXTES DE REFERENCE

Manuel d'utilisation DA 80

3. MATERIELS

Thermomètre de référence

Baromètre de référence

Rotamètre de référence M-CE 12903

4. MODE OPÉRATOIRE

Contrôle du débit

Le débit est mesuré à l'aide d'un rotamètre volumique. Un calibrage périodique n'est pas nécessaire. Le tube est calibré en usine avec une précision de ± 1,2 % de la valeur lue ou 0,4% de la pleine échelle (conforme à la norme VDI/VDE 3513, classe 1.6).

Un calibrage doit être effectué tous les ans.

Suivre la procédure décrite dans le manuel d'instruction DA 80 page VII-48.

Une vérification visuelle du bon fonctionnement du rotamètre doit être réalisée au début de chaque cycle de fonctionnement. Il faut s'assurer de la montée et de la stabilisation de l'indicateur à la valeur souhaitée.

Contrôle du capteur de température

Ce capteur est garanti par le constructeur avec une précision de ± 1°C. (une erreur de 1°C engendre une erreur de calcul sur le volume de 0,1 %)

1. Mettre le préleveur en fonctionnement.
2. Ouvrir et dégager le panneau inférieur d'accès à la turbine.
3. Dégager le capteur de température de la partie basse du rotamètre (pièce située entre le rotamètre et le tuyau flexible) et le placer à l'air libre. L'appareil continue à fonctionner par prélèvement direct au niveau de la partie basse du rotamètre. Il n'y a plus de débit à travers le flexible dégagé. Placer un thermomètre de référence (précision ± 0,2 °C) dans ce flexible. Attendre la stabilisation de température du thermomètre de référence ainsi que la température donnée par le capteur et affichée sur l'écran du préleveur.
4. Une vérification doit être réalisée tous les ans.

Capteur de pression

Le programme du préleveur inclut la correction automatique de la pression donnée par le capteur (une erreur de 5 mbars engendre une erreur de calcul du volume de 0,3 %)

Pour corriger la pression :

1 Au début d'un cycle, appareil sous tension, turbine à l'arrêt. Ouvrir le menu Paramètres / Mode de fonctionnement / Configuration fonction / T / P / Comp. Active / P courante.

2. Entrer la pression atmosphérique relevée avec un baromètre de référence ou en se basant sur un relevé météorologique local, puis valider par pression de la touche "C".

3. Une vérification doit être réalisée tous les ans sauf si utilisation dans des conditions particulières (montagne).

Test de Fuite

Mettre en route la turbine. Obturer l’entrée du tube où se fixe la tête de prélèvement par pression manuelle ou à l'aide d'une plaque en caoutchouc. Le flotteur du rotamètre doit chuter jusqu’à zéro. La charge de la turbine doit atteindre 100% et l'appareil doit stopper son cycle automatiquement. Sinon, chercher la fuite et renouveler l’opération.

ANNEXE 3

Note LCSQA : Stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d’appareils réfrigérés et non réfrigérés

DRC-10-111583-00465A **18/01/2010**
Eva LEOZ
Stéphane VERLHAC

Stabilité des échantillons HAP après prélèvement au sein d'appareils réfrigérés et non réfrigérés

Contexte

En 2008, le LCSQA avait proposé d'effectuer des tests concernant la stabilité des échantillons HAP après prélèvement. Il avait alors été décidé d'attendre le prototype du DA80 équipé d'un système de refroidissement (mise à notre disposition courant 2009), afin de le comparer à celui du Partisol. Ce système de refroidissement permet de conserver les filtres prélevés à une température de consigne.
Des tests ont donc été effectués à l'INERIS durant l'été 2009 afin d'obtenir des températures extérieures assez élevées permettant une bonne appréciation de l'influence des conditions ambiantes sur les filtres prélevés et conservés au sein des appareils.

Déroulement des essais

Les essais se sont déroulés les quinze derniers jours de juillet et la première semaine de septembre. Durant ces périodes, quatre appareils ont prélevés en continu et en parallèle :

- un DA80 « standard »,
- un DA80 équipé d'un système réfrigéré,
- un Partisol Plus « standard »
- un Partisol Plus réfrigéré.

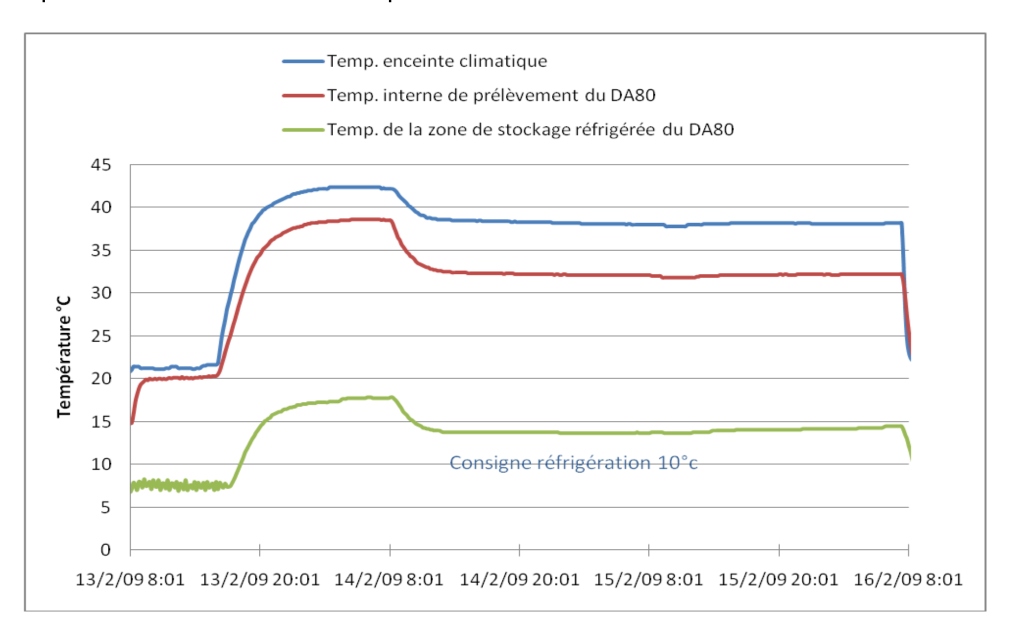
Les essais ont porté sur des durées de conservations de 24 et 48h afin de simuler un stockage durant le week-end. Il a été choisi une température de consigne de 15°C pour les appareils réfrigérés.
Chaque filtre a été extrait et analysé selon la norme NF EN 15549. Les HAPs analysés sont : B(a)P, B(a)A, B(b)F, B(j)F, B(k)F, In(1,2,3,c,d)P et D(a,h)A.
Seuls les résultats obtenus sur le B(a)P, B(b)F, et In(1,2,3,c,d)P ont pu être exploités.

Les essais ont porté sur :
- Ecart type entre deux prélèvements équivalents simultanés
- Stabilité des prélèvements HAP durant 24h dans un appareil réfrigéré à 15°C
- Stabilité des prélèvements HAP durant 48h dans un appareil réfrigéré à 15°C
- Comparaison d'un stockage des prélèvements HAP durant 24h à 15°C et à température ambiante
- Comparaison d'un stockage des prélèvements HAP durant 48h à 15°C et à température ambiante

Les conditions météorologiques n'ont pas été favorables aux essais, la température ambiantes n'atteignant que rarement 20-25°C. De plus, il est à noter que les concentrations en HAP à cette période de l'année ont été assez faibles, souvent inférieures aux limites de quantification. Le laboratoire d'analyse fournissant quand même des valeurs lorsque celles-ci étaient supérieures aux limites de détections, il a été décidé de traiter la totalité des résultats obtenus.

Résultats

Sur l'ensemble des essais, les températures internes du DA80 et du Partisol non réfrigérés ont oscillé entre 14 et 25°C. Les appareils réfrigérés ont maintenu une température interne de 15°C sur toute la durée des essais.
A titre informatif, le graphique 1 représente les variations de la température interne d'un DA80 muni d'un système de réfrigération, placé dans une enceinte climatique. La température de consigne du Peltier du DA80 a été fixée à 10°C, la température ambiante dans l'enceinte climatique à 21°C pendant 8h puis variant entre 30 et 45°C pendant 64h.



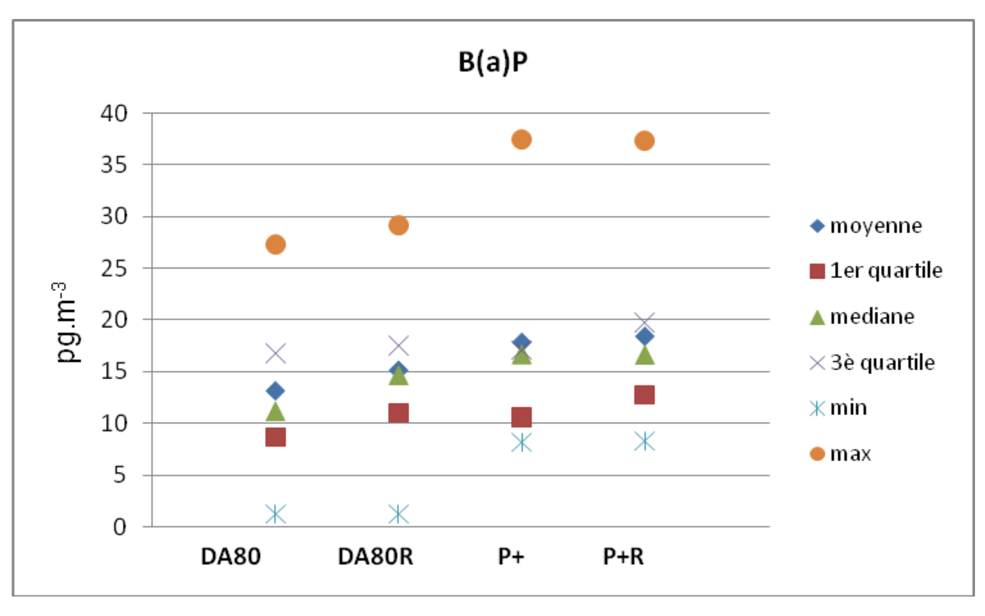
Graphique 1
Variation de la température interne d'un DA80 réfrigéré placé dans une enceinte climatique

Au préalable des essais, la reproductibilité entre deux prélèvements équivalents simultanés a été vérifiée. Les résultats des écarts types obtenus sont présentés dans le tableau 1 pour les composés sur lesquels a porté l'étude.

	pg/m3			
Moyenne des écarts types	B(a)P	B(b)F	In(1,2,3,c,d)P	Hap Tot
DA80	0	0	1	2
Partisol	1	3	3	3
Appareils confondus	2	1	3	14
% par rapport aux valeurs de la campagne	12	1	9	10

Tableau 1
Ecarts types entre deux prélèvements équivalents sur les concentrations en B(a)P, B(b)F, In(1,2,3,c,d)P et sur la somme des HAP particulaires

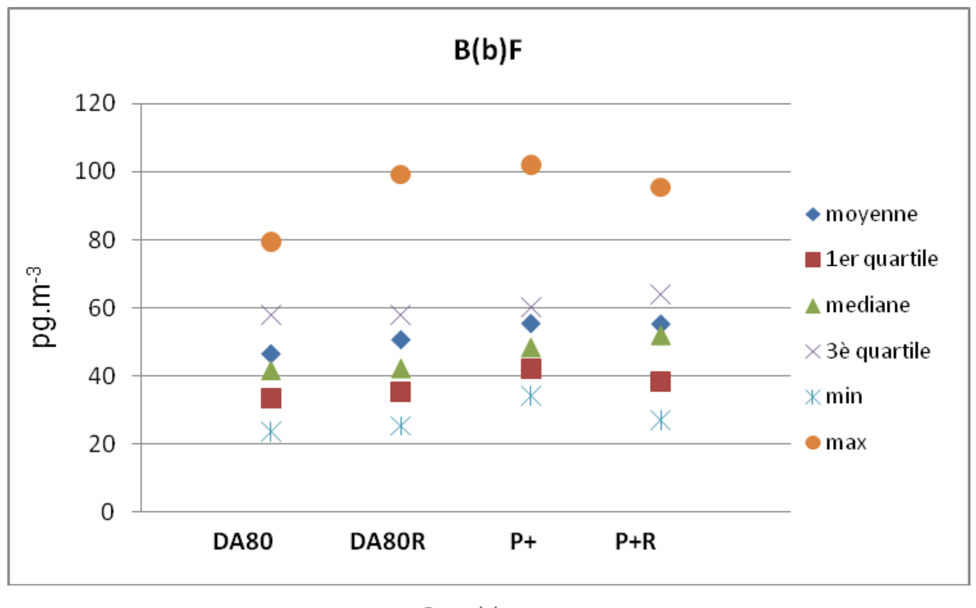
Les faibles concentrations en HAP rencontrées durant ces essais n'ont permis d'obtenir qu'une faible quantité de données. Au final, sur l'ensemble des essais, 16 jeux de données ont pu être exploités.
Pour ce faire, il a été décidé de tracer un diagramme de Tukey représentant le profil de cette série d'analyses en fonction de chaque appareil. Quatre diagrammes ont été tracés pour trois HAPs : B(a)P, B(b)F, In(1,2,3,c,d)P et pour la somme des HAP particulaires.
Les graphiques 2, 3, 4 et 5 représentent la moyenne, la médiane, le minimum, le maximum, le 1er et 3ème quartile pour chaque série d'analyses respectivement pour le B(a)P, B(b)F, In(1,2,3,c,d)P et pour la somme des HAP particulaires en fonction du type d'appareil. La lettre « R » distingue un appareil possédant un système de réfrigération d'un appareil standard.



Graphique 2

Diagramme de Tukey pour les concentrations en B(a)P en fonction du type d'appareil utilisé pour le prélèvement et la conservation des échantillons prélevés.

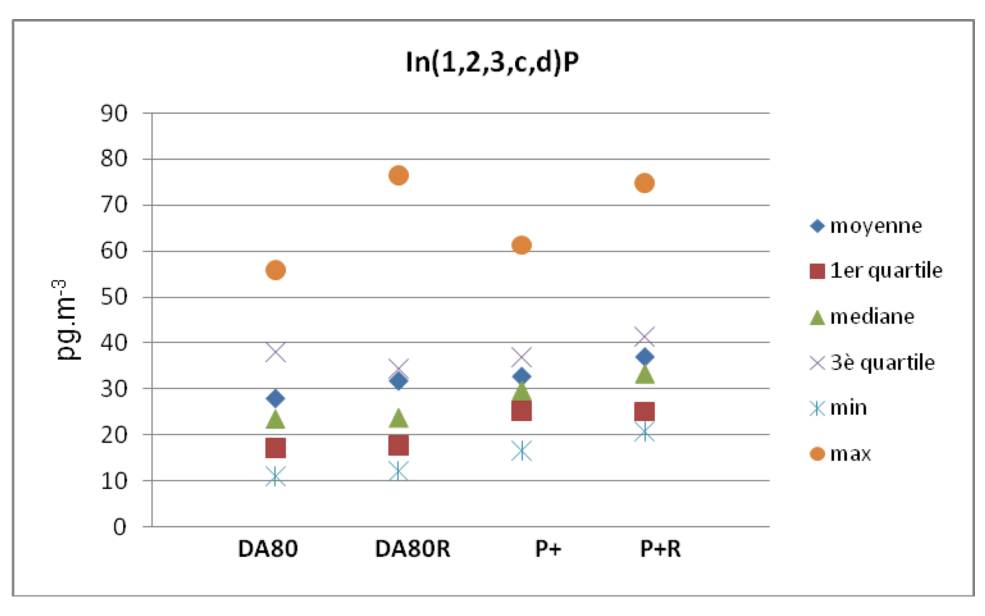
Les caractéristiques de positions observées sur le graphique 2 pour les concentrations en B(a)P ne mettent pas en évidence de différences significatives entre un appareil réfrigéré et un appareil non réfrigéré de même type. Les concentrations moyennes en B(a)P sur cette série d'analyses ne semble pas ou très peu affectées par une conservation des échantillons prélevés dans un appareil réfrigéré.



Graphique 3

Diagramme de Tukey pour les concentrations en B(b)F en fonction du type d'appareil utilisé pour le prélèvement et la conservation des échantillons prélevés.

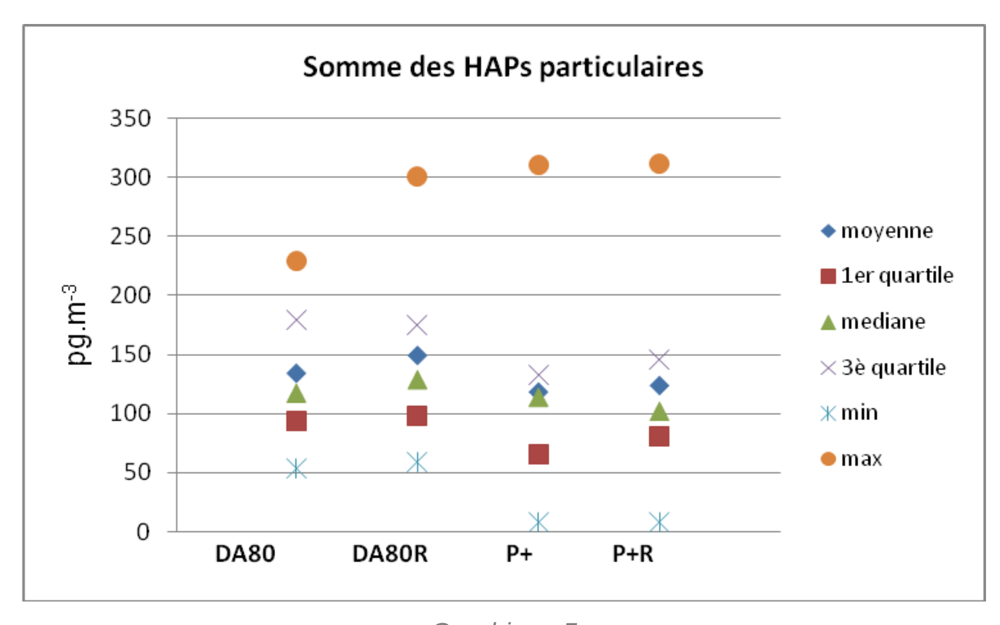
De même que pour le B(a)P, les concentrations mesurées en B(b)F, représentées sur le graphique 3, restent similaires entre un appareil réfrigéré et un appareil non réfrigéré. Seule la valeur maximum entre le DA80 réfrigéré et le DA80 non réfrigéré est significativement différente et plus élevée pour le DA80 réfrigéré.



Graphique 4

Diagramme de Tukey pour les concentrations en In(1,2,3,c,d)P en fonction du type d'appareil utilisé pour le prélèvement et la conservation des échantillons prélevés.

La graphique 4, montre une légère différence sur les moyennes en In(1,2,3,c,d)P en fonction des caractéristiques des appareils de prélèvements. Les concentrations moyennes sont légèrement plus élevées dans les appareils réfrigérés. Cette différence est encore plus significative sur les valeurs maximales de la série d'analyses.



Graphique 5

Diagramme de Tukey pour les concentrations en HAP particulaires totaux en fonction du type d'appareil utilisé pour le prélèvement et la conservation des échantillons prélevés.

Concernant les concentrations en HAPs particulaires totaux représentées sur le graphique 5, on constate que l'utilisation d'un appareil réfrigéré n'influence que très peu la moyenne de la série d'analyses. Pour les préleveurs DA80, la valeur maximale de la série d'analyses est significativement plus élevée lors de l'utilisation d'un appareil équipé d'un système de refroidissement.

A titre indicatif et compte tenu du nombre limité de données, une analyse de variance a tout de même été effectuée et ne peut pas conclure à une différence significative de la moyenne de HAP particulaires quant à l'utilisation d'appareil réfrigéré.

Conclusion

Les essais effectués au cours de l'été 2009 ont consisté à évaluer l'efficacité de l'utilisation d'appareils réfrigérés pour la conservation des filtres prélevés durant une période maximum de 48h. Pour ce faire, des prélèvements en parallèle ont été effectués sur des appareils hauts débits DA80 en version réfrigérée et non réfrigérée et sur des appareils bas débits Partisol Plus en version réfrigérée et non réfrigérée. Les conditions météorologiques peu représentatives d'un été chaud et la faible concentrations en HAP durant cette période n'ont permis de collecter qu'une faible quantité de données exploitables. Il a tout de même été constaté que l'utilisation d'appareil réfrigéré pouvait avoir une influence sur la valeur maximale (concentration autour de 0,09 $ng.m^{-3}$) d'une série d'analyses mais qu'en moyenne l'influence de l'utilisation d'appareils réfrigérés n'est pas significative.
Le LCSQA recommande tout de même l'utilisation d'appareil réfrigéré lors d'une utilisation en extérieur à risque de fort ensoleillement et/ou de forte chaleur. Pour les appareils placés en station climatisée et/ou les campagnes réalisées en période hivernale, compte tenu du coût de l'investissement, l'utilisation du module de réfrigération n'est pas indispensable.
Les résultats obtenus durant cette campagne seront également présentés dans le rapport LCSQA HAP 2009.

ANNEXE 4

Note Air Languedoc-Roussillon : correction des volumes de prélèvements avec le DA-80,
Calcul des concentrations en ng,m^{-3}

MESURES DES HAP AVEC LE DA 80

Calcul des concentrations en ng/m^3

Le paragraphe IV de l'annexe IV de la directive Directive n° 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant précise :
« *Pour les substances devant être analysées dans la fraction PM10, le volume d'échantillonnage se réfère aux conditions ambiantes* ».

Le benzo(a)pyrène, traceur des HAP, étant analysé dans la fraction PM 10, le volume d'échantillonnage utilisé pour déterminer la concentration, doit correspondre aux conditions ambiantes.

1/ QUE DONNE LE DIGITEL DA 80 ?

Les fichiers récapitulatifs des prélèvements présentent les en-têtes suivants :

Temps /cycle [min]	P moy. [mbar]	T moy. [°C]	Pr [mbar]	Tr [°C]	Coef. Mes	cN (20°C/ 1013mbar)	cr	VM (520 l/min) [m3]	VN (20°C/1013mbar); (520 l/min) [m3]	Vr (520 l/min) [m3]

- **Temps/cycle** : durée du prélèvement en minutes ;
- **Pmoy** : pression moyenne en mbar dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge liée à l'écrasement du filtre
- T **moy** : température moyenne en °C dans le système de mesure pendant la période de collecte (à convertir en K pour les calculs)
- **Pr** : moyenne des pressions mesurées avant et après le prélèvement, turbine arrêtée.
- **Tr** : température réel estimée empiriquement par le constructeur à T moy – 3 K
- **Coef mesure (= k_m)** : facteur de correction du débit interne en fonction de Tmoy et Pmoy mesurées dans le débitmètre sur la période de collecte
- **Cn (20°C/1013 mbar)** : facteur de correction du débit en fonction de P et T standards aussi appelés Pn et Tn (ici Tn=20°C soit 293 K et Pn=1013 mbars). Tn standard peut être différente d'un appareil à l'autre, voire d'une série de prélèvements à une autre.
- **Cr** : facteur de correction du débit en fonction de Tr et Pr (estimées être représentatives des conditions ambiantes)
- **Vm (520l/min)** : volume interne en m^3 (déterminé ici à partir d'un débit de référence de 520 l/min) corrigé par le coefficient de mesure.
- **Vn (20°C/1013mbar)(520 l/min)** : volume en m^3 corrigé par le coefficient Cn (ici Tn = 20°C et Pn = 1013 mbar).
- **Vr** : volume corrigé par coefficient Cr

La température Tn servant au calcul de Vn est fixée par l'utilisateur. Elle peut donc être différente d'un appareil à l'autre, ou d'une campagne de mesures à une autre.

Le débit de référence est, dans l'exemple ci-dessus, de 520 l/min. Il est fixé lors de la calibration de l'appareil et peut donc être parfois légèrement différent (par exemple 518 l/min ou 500 l/min).

Le volume Vr n'est pas calculé pour un de nos DA 80 (bien que Tr et Pr soient indiqués dans les fichiers – problème d'export des données ?).

Jusqu'à la date de rédaction de cette note, les volumes utilisés par AIR LR pour déterminer les concentrations de benzo(a)pyrène dans l'air ambiant étaient, en fonction des données disponibles, **Vm ou Vr.** (si Vr n'était pas disponible, on utilisait Vm ; quand les 2 étaient disponibles, on utilisait soit Vm soit Vr).

2/ MODE DE CALCUL DES VOLUMES FOURNIS PAR LE DA 80

3 volumes (Vm, Vn et Vr) sont donc fournis dans les fichiers récapitulatifs.

2.1/ VOLUME Vm

Définition : volume d'air au cours de la période de collecte lié à la pression et température moyennes sur le débitmètre de débit pendant la période de collecte.

$$V_m = V_{\mathrm{Re}\,f} \times k_m = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_m}{P_m} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- **Débit de référence en m^3** : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Durée** : durée du prélèvement en min fourni par le DA 80
- **Tm en K** : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Pm en mbar** : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- **Préf** : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- **Tréf** : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

2.2/ VOLUME Vn

Définition : volume d'air au cours de la période de collecte lié à la pression et température standards fixées par l'opérateur.

$$V_n = V_{Réf} \times c_n = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_n}{P_n} \sqrt{\frac{P_{\mathrm{Re}\,f} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- **Débit de référence en m^3** : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Durée** : durée du prélèvement en min fourni par le DA 80
- **Tn** : température standard indiquée dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement dans les parenthèses à côte de Vn (0°C ou 15°C ou 20°C soit 273 K ou 288 K ou 293 K).
- **Pn** : pression standard indiquée dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement dans les parenthèses à côte de Vn (généralement 1013 mbar)
- **Tm en K** : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- **Pm en mbar** : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- **Préf** : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- **Tréf** : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

2.3/ VOLUME Vr

Définition : volume d'air au cours de la période de collecte lié à la pression atmosphérique ambiante et à la température moyenne sur le débitmètre minorée de 3K pendant la période de collecte.

$$V_r = V_{Réf} \times c_r = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_r}{P_r} \sqrt{\frac{P_{Ref} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- Débit de référence en m^3 : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- Durée : durée du prélèvement en minutes fourni par le DA 80 dans les fichiers récapitulatifs
- Tr : Tm – 3K (formule empirique donnée par le constructeur)
- Pr : moyenne des pressions mesurées avant et après le prélèvement, turbine arrêtée.
- Tm en K : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement
- Pm en mbar : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- Préf : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- Tréf : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

Remarque : les DA 80 achetés avant 2003 ne fournissent que Vm et Vn. La mise à jour du logiciel interne pour avoir Vr est possible mais le coût est élevé (info DM).

En théorie, le volume qui « se rapproche le plus » des conditions ambiantes est Vr. Ce paramètre n'est calculé automatiquement que pour 1 des 2 DA 80 qu'utilise AIR LR pour la mesure des HAP.

3/ COMPARAISON DES PARAMETRES Pr ET Tr DU DA 80 AVEC CEUX DE METEO FRANCE

A Prés d'Arènes, le DA 80 est à l'intérieur de la station de mesure. La température de la station, différente de la température extérieure, est susceptible d'influencer la température de l'air prélevé. Le tableau suivant compare, pour plusieurs séries de prélèvements, les paramètres Pr et Tr censés être représentatifs des conditions ambiantes et donnés par le DA 80 situé dans la cabine de mesure de Montpellier Prés d'Arènes avec les paramètres mesurés sur la station Météo France de Mauguio

	T en °C		P en mbar	
	DA 80 (Tr)	**Météo France Mauguio** (Moyenne journalière)	**DA 80 (Pr)**	**Météo France Mauguio** (Moyenne journalière)
24/11/2008	14,5	7,4	999	997
25/11/2008	13,1	5,7	1007	1008
26/11/2008	12,6	4,5	1020	1022
27/11/2008	12,5	4,6	1017	1020
28/11/2008	13,3	5,3	1005	1002
29/11/2008	13	5,5	996	994
30/11/2008	14,8	6,9	994	995
26/01/2009	12,1	5,7	996	998
27/01/2009	13,6	7,3	1005	1007
28/01/2009	12,9	5,7	1011	1011
29/01/2009	11,8	4,3	1013	1014
30/01/2009	12,1	4,5	1013	1015
31/01/2009	12,8	6,9	1007	1008
01/02/2009	13,7	8,0	998	999
20/04/2009	17,4	14,2	1020	1017
21/04/2009	20	17,2	1020	1015
22/04/2009	22,6	19,5	1020	1016
23/04/2009	22,4	18,2	1017	1015
24/04/2009	18,9	14,8	1015	1015
25/04/2009	18,5	15,7	1013	1013
26/04/2009	16,4	13,4	1011	1007
15/06/2009	24,9	-	1020	-
16/06/2009	26,1	25,6	1020	1019
17/06/2009	27	24,4	1020	1019
18/06/2009	27,3	24,6	1020	1019
19/06/2009	26,9	24,9	1020	1016
17/08/2009	27,8	25,3	1017	1015
18/08/2009	29,6	27,1	1015	1016
19/08/2009	28,2	25,6	1017	1018
20/08/2009	28,2	25,7	1020	1019
21/08/2009	28,8	26,9	1020	1018
22/08/2009	29,2	27,2	1017	1017
23/08/2009	27,8	25,4	1015	1014

Pression : la pression Pr fournie par le DA 80 est équivalente à celle mesurée par Météo France

Température : la température Tr est systématiquement supérieure à la température fournie par Météo France. L'écart est faible en été (quelques degrés). Il peut être très important en hiver (Tr peut être plus de 2 fois supérieure à la température de Météo France).

4/ EXEMPLE SUR LES PRELEVEMENTS REALISES A PRES D'ARENES

4.1/ VOLUMES

Les volumes de prélèvement ont été calculés avec les paramètres ambiants (température et pression) mesurés sur la station Météo France de Mauguio selon la formule suivante :

$$V_a = V_{Réf} \times c_a = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_a}{P_a} \sqrt{\frac{P_{Ref} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Avec :

- Débit de référence en m^3 : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min (indiqué en litres dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- Durée : durée du prélèvement en minutes fourni par le DA 80 dans les fichiers récapitulatifs
- Ta : température moyenne sur la période de prélèvement mesurée par Météo France à Mauguio (à mettre en K)
- Pa : pression moyenne en mbar sur la période de prélèvement mesurée par Météo France à Mauguio
- Tm en K : température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fourni en °C dans les fichiers récapitulatifs du prélèvement)
- Pm en mbar : pression moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- Préf : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- Tréf : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

Les volumes Va sont comparés aux volumes Vm et Vr fournis parle DA 80 :

	Vm en m^3	Vr en m^3	Va en m^3
24/11/2008	752	698	682
25/11/2008	746	694	676
26/11/2008	740	690	669
27/11/2008	740	692	671
28/11/2008	748	694	677
29/11/2008	751	697	680
30/11/2008	753	701	681
26/01/2009	751	695	678
27/01/2009	750	693	677
28/01/2009	746	691	673
29/01/2009	744	689	670
30/01/2009	745	689	669
31/01/2009	747	692	678
01/02/2009	752	696	682
20/04/2009	776	718	713
21/04/2009	780	721	717
22/04/2009	783	724	719
23/04/2009	784	725	716
24/04/2009	777	724	714
25/04/2009	777	724	718
26/04/2009	776	722	717

	Vm en m^3	Vr en m^3	Va en m^3
15/06/2009	787	726	
16/06/2009	781	735	734
17/06/2009	790	729	723
18/06/2009	789	730	724
19/06/2009	789	729	727
17/08/2009	793	730	726
18/08/2009	795	733	727
19/08/2009	791	732	725
20/08/2009	791	730	725
21/08/2009	792	731	728
22/08/2009	793	733	728
23/08/2009	793	731	726

Le volume Va est systématiquement inférieur à Vr (ce qui est logique, vu que Tr est systématiquement supérieure à Ta)

L'écart est plus important en hiver (car Tr est nettement supérieure à Ta en hiver).

4.2/ CONCENTRATIONS DE BENZO(A)PYRENE

Le tableau suivant présente les concentrations de benzo(a)pyrène dans l'air ambiant calculées à partir des volumes Vm, Vr et Va.

Date	Concentrations de benzo(a)pyrène				Ratio concentration avec Vm / concentration avec Va	Ratio concentration avec Vr / concentration avec Va
	ng/filtre	ng/m^3				
		avec Vm	avec Vr	avec Va		
24/11/2008	121	0,161	0,173	0,177	0,907	0,978
25/11/2008	215	0,288	0,310	0,318	0,906	0,973
26/11/2008	372	0,503	0,539	0,556	0,904	0,970
27/11/2008	245	0,331	0,354	0,365	0,907	0,970
28/11/2008	1759	2,352	2,533	2,597	0,906	0,975
29/11/2008	573	0,763	0,823	0,843	0,905	0,976
30/11/2008	762	1,011	1,088	1,119	0,904	0,972
26/01/2009	123	0,164	0,177	0,181	0,904	0,976
27/01/2009	87	0,116	0,125	0,129	0,903	0,976
28/01/2009	201	0,269	0,291	0,299	0,902	0,975
29/01/2009	782	1,051	1,135	1,167	0,901	0,973
30/01/2009	1156	1,552	1,679	1,728	0,898	0,972
31/01/2009	651	0,871	0,940	0,961	0,907	0,979
01/02/2009	309	0,411	0,444	0,453	0,906	0,979
20/04/2009	29	0,037	0,040	0,041	0,918	0,992
21/04/2009	26	0,033	0,036	0,036	0,920	0,996
22/04/2009	43	0,055	0,059	0,060	0,918	0,994
23/04/2009	22	0,028	0,030	0,031	0,914	0,988
24/04/2009	18	0,023	0,025	0,025	0,919	0,986
25/04/2009	29	0,037	0,040	0,040	0,923	0,991
26/04/2009	19	0,024	0,026	0,026	0,924	0,994
15/06/2009	55	0,070	0,076			
16/06/2009	17	0,022	0,023	0,023	0,940	0,999
17/06/2009	12	0,015	0,016	0,017	0,916	0,992
18/06/2009	12	0,015	0,016	0,017	0,916	0,992
19/06/2009	33	0,042	0,045	0,045	0,922	0,997
	Moyenne	0,39	0,42	0,45	0,91	0,98

Si l'on se réfère à la directive européenne du 15 décembre 2004, les concentrations de benzo(a)pyrène devraient être exprimées en utilisant le volume **Va déterminé à partir des conditions ambiantes.**

L'utilisation des volumes Vm ou Vr entraîne une sous-estimation des concentrations de benzo(a)pyrène de l'ordre de 9 % avec Vm et de 2 % avec Vr. Si la sous-estimation avec Vr pourrait être « acceptable », celle occasionnée par l'utilisation Vm peut être préjudiciable dans l'interprétation des résultats et les comparaisons aux seuils d'évaluation et à la valeur cible.

5/ PRECONISATIONS INTERNES A AIR LR (OCTOBRE 2009)

Le volume Vm ne doit pas être utilisé, en raison de la nette sous-estimation qu'il entraîne dans les concentrations de benzo(a)pyrène.

L'utilisation du volume Vr, calculé à partir des paramètres Tr et Vr fournis par le DA 80 et censés être représentatifs des conditions ambiantes, entraîne une sous-estimation « acceptable » (environ 2%). Néanmoins, ce volume n'est pas calculé automatiquement pour 1 des 2 DA 80 utilisés par AIR LR (problème de configuration ?) bien que les paramètres nécessaires à son calcul soient indiqués dans les fichiers récapitulatifs. Par conséquent, si l'on doit refaire un calcul, autant le faire avec les « vraies » conditions ambiantes.

Donc, en l'absence du calcul systématique de Vr, il serait souhaitable, lors de chaque prélèvement, de recalculer le volume prélevé à partir :

- des données de température et pression de la station Météo France la plus proche
- des données de prélèvements indiquées dans les fichiers récapitulatifs issus du DA 80

en utilisant l'équation suivante :

$$V_a = V_{Réf} \times c_a = Débit_{référence} \times Durée \times \frac{T_a}{P_a}\sqrt{\frac{P_{Ref} \times P_m}{T_{Réf} \times T_m}}$$

Les paramètres fournis dans les fichiers récapitulatifs du DA 80 sont :

- **Débit de référence en m^3** : de l'ordre de 500 l/min soit 0,500 m^3/min
- **Durée** : durée du prélèvement en minutes
- **Tm**: température moyenne dans le système de mesure pendant la période de collecte (fournie en °C et donc à mettre en K)
- **Pm** : pression moyenne en mbar dans le système de mesure pendant la période de collecte qui prend en compte la perte de charge lié à l'écrasement du filtre
- **Préf** : pression sous laquelle est calibré le débitmètre (1013 mbar)
- **Tréf** : température sous laquelle est calibré le débitmètre (288 K soit 15 °C)

Les paramètres fournis par Météo France sont :

- **Ta** : température moyenne sur la période de prélèvement mesurée par la station Météo France la plus proche (à mettre en K)
- **Pa** : pression moyenne en mbar sur la période de prélèvement mesurée par la station Météo France la plus proche

6/ BILAN (MAI 2010)

En terme de volume à utiliser :

- Soit calculer "manuellement" V_a (avec paramètres Météo France proches, voire mesures de l'AASQA si réalisées sur le site de mesure des HAP)

- Soit utiliser V_r (qui sous-estime légèrement les concentrations) fourni maintenant par tous les DA80 *(sur DA 80 "anciens", antérieurs à 2003 environ : demander à Mégatec de remplacer l'EPROM)*

Evolution des préleveurs :

- Sur les DA80 très récents, il y a des capteurs T et p ambiants, ce qui répond exactement aux exigences de la Directive : « vrai Va » *(apparemment appelé Vr… pour simplifier les choses !)*

- DA80 plus anciens : Mégatec propose d'ajouter kit de mise à jour (payant), comprenant ces capteurs des conditions ambiantes.